

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-355746

(43)Date of publication of application : 26.12.2000

(51)Int.Cl.

C22F 1/08  
B21C 23/00  
C22C 9/04  
// C22F 1/00

(21)Application number : 2000-145460

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 08.09.1997

(72)Inventor : ASHIE NOBUYUKI  
MATSUBARA RYUJI  
NAKAMURA KATSUAKI  
HAMAZAKI MASANAO

(30)Priority

Priority number : 08237591	Priority date : 09.09.1996	Priority country : JP
08291775	01.11.1996	
09004027	13.01.1997	JP
09031849	17.02.1997	
09074111	26.03.1997	JP
09167833	20.05.1997	
09167834	20.05.1997	JP
09167835	20.05.1997	
09167836	20.05.1997	JP
09167837	20.05.1997	
		JP
		JP
		JP
		JP
		JP

(54) PRODUCTION OF BRASS AND PRODUCING EQUIPMENT THEREFOR

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a brass material with a fine crystal structure having high ductility to high speed external force and moreover excellent in strength, corrosion resistance and cuttability by subjecting a brass stock contg. a specified amt. of Zn to hot extrusion molding at a specified temp. and thereafter subjecting this brass extruded material to specified cooling.

**SOLUTION:** A brass stock having 37 to 46 wt.% apparent Zn content is subjected to hot extrusion at 480 to 650° C, desirably at about 480 to 600° C, desirably at the reduction of cross-section of about ≥90%. This brass extruded material is cooled to ≤400° C at a rate of ≥ 0.4 K/sec after the hot extrusion. In this way, a brass member with a fine crystal structure having a crystal structure of α+β at ordinary temp., in which the area ratio of the β phase is ≥ 20%, desirably about 30 to 80%, and moreover, the average crystal grain size of the α phase and

Best Available Copy

$\beta$  phase is  $\leq 15 \mu\text{m}$  is obtd. Thus, this member exhibits high ductility to high speed external force because of the dispersed generation of the strains of metallic crystals at the time of deformation in the case of being applied with external force and moreover obtains corrosion resistance, strength and cuttability based on the  $\alpha$  phase and  $\beta$  phase.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 08.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3303878

[Date of registration] 10.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(43)公開日 平成12年12月26日(2000.12.26)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	ページト(参考)
C 2 2 F 1/08		C 2 2 F 1/08	K
B 2 1 C 23/00		B 2 1 C 23/00	A
			Z
C 2 2 C 9/04		C 2 2 C 9/04	
// C 2 2 F 1/00	6 0 1	C 2 2 F 1/00	6 0 1
		審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 34 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-145460(P2000-145460)
(62) 分割の表示	特願平10-512491の分割
(22) 出願日	平成9年9月8日(1997.9.8)
(31) 優先権主張番号	特願平8-237591
(32) 優先日	平成8年9月9日(1996.9.9)
(33) 優先権主張国	日本(JP)
(31) 優先権主張番号	特願平8-291775
(32) 優先日	平成8年11月1日(1996.11.1)
(33) 優先権主張国	日本(JP)
(31) 優先権主張番号	特願平9-4027
(32) 優先日	平成9年1月13日(1997.1.13)
(33) 優先権主張国	日本(JP)

(71)出願人 000010087  
東陶機器株式会社  
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72)発明者 芦江 伸之  
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72)発明者 松原 隆二  
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(74)代理人 100100413  
弁理士 渡部 温

**最終頁に続く**

(54) 【発明の名称】 黄銅の製造方法及び製造設備

(57)【要約】

【課題】 高速な外力に対して高い延性をもつ黄銅及びかかる黄銅の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の黄銅の製造方法は、見掛け上のZn含有量が37～46wt%である黄銅素材を、480～650℃の範囲の温度で熱間押し出しを行なって黄銅押し出し物を作るステップと、熱間押し出しを行った後に、黄銅押し出し物を400℃以下になるまでは0.4K/sec以上の速度で冷却するステップを有する。

	面式性	剛 力	耐摩性 (硬度)	耐腐蝕性 (外観)	切削性	電阻特性	備 考
a相	O	△	△	◎	x	◎	Cよりよく耐摩性を付与
b相	x	O	◎	x	◎	△	Zrによりよく耐熱性を付与
c相 + Sn	O	O	◎	x	◎	△	
	Zr添加時に地上 約10%向上						
T相	◎	◎	O	x	O	x	
純Cu	良好	x	△	◎	x	◎	
純Zn	不良	O	x	◎	△	△	
純Sn	良好	O	x	x	O	x	

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 見掛け上のZn含有量が37～46wt %である黄銅素材を、

480～650℃の範囲内の温度で熱間押出しして黄銅押出し物を作るステップを有する黄銅の製造方法。

【請求項2】 前記熱間押出しを行った後に、前記黄銅押出し物を400℃以下になるまでは0.4K/sec以上の速度で冷却する第1の冷却ステップを更に有する請求項1記載の黄銅の製造方法。

【請求項3】 見掛け上のZn含有量が37～46wt %であり、常温において $\alpha + \beta$ の結晶組織を有し、この常温における結晶組織が、

(1)  $\beta$ 相の面積比率が20%以上であり、かつ(2)  $\alpha$ 相及び前記 $\beta$ 相の平均結晶粒径が15 $\mu$ m以下である、の全条件を満たすことを特徴とする黄銅。

【請求項4】 見掛け上のZn含有量が37～46wt %である黄銅素材を受入れることができ、前記黄銅素材を480～650℃の範囲内の温度で熱間押出しして黄銅押出し物を作る押出し装置を有する黄銅の製造設備。

【請求項5】 前記熱間押出しを行った後に、前記黄銅押出し物を400℃以下になるまでは0.4K/sec以上の速度で冷却する装置を更に有する請求項4記載の製造設備。

【請求項6】 見掛け上のZn含有量が37～46wt %である黄銅素材を用いて熱間押出しを行って黄銅棒材を作るステップと、前記熱間押出しを行う時の温度及び断面減少率を制御して前記黄銅棒材の結晶粒径を微細化するステップと、前記熱間押出しを行った後に、前記黄銅棒材を400℃以下になるまで冷却する冷却ステップと、を有し、それにより、前記冷却ステップ後の前記黄銅棒材の平均結晶粒径が15 $\mu$ m以下になるようにした、黄銅棒材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属材料とその製造方法及び金属製品に関する。本発明は、主としてCu-Zn系の銅合金つまり黄銅及びその製造方法に関わるが、本発明の原理は黄銅のみに適用が限定されるものではない。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、1000%を超える伸び率をもつ金属材料として、例えばアルミニウムやステンレススチールが知られている。これらの良好な延びは、結晶粒の粒界すべりが歪を緩和することによって得られるものである。粒界すべりは歪速度が0.01/sec程度の低速の外力に対して有効に働くので、このような低速の外力に対してアルミニウムやステンレススチールは大きな延性をもつ。しかし、歪速度が0.1/secを超えるような高速の外力

に対しては、粒界すべりが有効に働かなくなるため、結晶粒に過大な転位が生じ、結果として割れが発生する。

【0003】このような高速の外力に対して割れを生じさせないために、加工中、熱エネルギーや変形による歪エネルギーによって再結晶させること（動的再結晶）が知られている。延性を向上させるための動的再結晶の利用は黄銅などで実用されている。

【0004】従来の黄銅では、歪速度が0.1/secの高速外力に対して100%を若干越える程度の伸び率を実現している。しかし、それ以上の延性を得ることは従来技術では困難である。高速の外力に対して高い延性を得るには再結晶速度を速くする必要がある。その方法として再結晶を起こす熱エネルギーを増やすため高温状態にすると、加工力が働く以前に結晶粒が粗大化してしまい加工時に動的再結晶が起きなくなってしまう。そこで、従来は、結晶粒が粗大化しない限界の温度以下で加工力を加えており、そのため、再結晶速度をより高めるにはエネルギーが不足している。

【0005】ところで、黄銅には実に多くの用途がある。用途に応じて黄銅に要求される特性は様々である。例えば、鍛造用の黄銅素材には、上述した高速外力に対する高い延性が要求される。また、例えばバルブや水栓金具等の水接触部品に適用される黄銅には、水に対する高い耐食性や高い耐浸食性が要求される。更に、高い強度や良好な切削性も、種々の用途で要求される。

【0006】水に対する良好な耐食性を有するCu-Zn-Sn系の銅合金としてネーバル黄銅棒（JIS C-4641）、Cu-Zn系の銅合金として高力黄銅棒（JIS C-6782）が知られている。ここで、黄銅の耐食性とは主として脱亜鉛腐食に対する耐性を意味する。脱亜鉛腐食とは、CuとZnのイオン化傾向の違いから、水中にZnが優先的に溶出しやすく、その結果、時間の経過とともにZnの含有量が減少して強度が低下する現象を言い、黄銅を水接触部品に適用する場合の重要な問題である。

【0007】耐食性の改善については、特公昭61-58540号公報に、Cu-Zn-Sn系の銅合金にPb、Fe、Ni、Sb及びPを添加した、実質的に $\alpha$ 相である黄銅が開示されている。特開平6-108184号公報には、Cu-Zn-Sn系の銅合金にPb、Fe、Ni、Sb及びPを添加したものを、熱間で押出または引抜いた後に500～600℃で30分～3時間熱処理して実質的に $\alpha$ 相とすることが開示されている。これらの従来技術は、耐食性に極めて劣る $\beta$ 相を析出させず、実質的に $\alpha$ 単相とすることにより、良好な耐食性を実現している。

【0008】しかし、実質的に $\alpha$ 相単相である上述した従来の黄銅は、機械的強度及び切削性において劣る。機械的強度及び切削性が良好な従来の黄銅は $\alpha + \beta$ の結晶組織を有している。しかし、 $\beta$ 相は耐食性に極めて劣る

から、 $\alpha + \beta$ の結晶組織をもつ従来の黄銅は耐食性に劣る。要するに、従来技術によれば、耐食性と、強度及び切削性とを両立させることが困難である。

【0009】本発明はこのような問題点を鑑みてなされたものであって、高速な外力に対して高い延性をもった金属材料を提供することを目的とする。また、高速な外力に対しての高い延性と、良好な耐食性と良好な切削性をもち、延性、強度、切削性及び耐食性のような種々の特性に優れた黄銅を提供することにある。また、上記各目的にかかる黄銅の製造方法を提供することを目的とする。さらには、種々の特性に優れた金属製品及び黄銅製品を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の第1の側面に従う金属材料は、外力をうけ変形するとき金属結晶の歪が分散して生じるような結晶組織を有しており、変形による歪エネルギーが金属結晶の再結晶化のエネルギー源となり得るものである。そのため、高速外力を受けると、歪が局所的ではなく分散して生じて、その大きな歪エネルギーが再結晶を生じさせて転位を解消する。結果として、高速外力に対する高い延性が得られる。

【0011】本発明に第2の側面に従う金属製品の製造方法は、熱間加工時の外力により変形が生じた金属結晶の歪エネルギーをSE、熱間加工時の加熱により金属結晶に与えられる熱エネルギーをTEとしたとき、 $SE + TE >$ 変形した金属結晶の再結晶に必要な最低のエネルギー、 $TE <$ 外力がない状態で結晶粒が粗大化するために必要なエネルギー、

なる条件下で金属材料に熱間加工を行う工程を有する。

【0012】本発明の製造方法では、熱間加工を行おうとするとき、結晶粒が粗大化して延性が低下してしまうような高温にまでは金属材料を加熱しないが、比較的の低い温度であっても動的再結晶が有効に生じるように、外力による変形によって生じた金属材料内の歪エネルギーが十分に大きくなるような条件を調える（変形によるエネルギーとは、転位の有するポテンシャルエネルギーと推測される）。そのような条件の一例は、熱間加工に供される金属材料の結晶組織を、外力を受けたときに歪が分散して生じるようなものに調整することである（歪が分散することは、ミクロ的には転移が分散することと推測される）。その結果、加熱時に結晶粒が粗大化せず、かつ加工の外力を加えた時、材料内で動的再結晶が有効に発生するので、高速の外力に対しても大きな延性を実現できる。

【0013】外力を受けたとき歪が分散して生じるような結晶組織の一つのタイプは、比較的軟質な結晶と比較的硬質な結晶との混合であって、かつ、結晶粒が十分に微細なものである。そのような結晶組織では、外力を受

けたとき軟質結晶に変形が生じ、（多分、軟質結晶と硬質結晶間の粒界すべりの作用で）その変形が生じた軟質結晶が移動し分散する。そのような結晶組織は、少なくとも2種の金属元素を含有し軟質な結晶相と硬質な結晶相とが析出するような合金、典型的にはCuとZnの合金である黄銅、において実現することができる。具体例として、 $\alpha + \beta$ 、 $\alpha + \beta + \gamma$ 、 $\alpha + \gamma$ 型の黄銅であって、結晶粒が微細（ $15 \mu\text{m}$ 以下）なものを挙げることができる。

10 【0014】また、上記のような2種金属の合金の軟質結晶中に再結晶速度を高める（再結晶のための核が生じる速度を高める）のに寄与する第3元素を固溶させることも有効である。そのような第3元素の典型は、軟質結晶中に置換型で固溶するように、上記2種類の金属元素と原子半径が近似したもの、例えば黄銅の場合のSnである。

【0015】本発明の第3の側面に従う黄銅は、再結晶温度域において $\alpha + \beta$ の結晶組織を有し、そして、再結晶温度域において

20 (A1)  $\beta$ 相の面積比率が30～80%であり、(A2)  $\alpha$ 相及び $\beta$ 相の平均結晶粒径が $15 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ、(A3)  $\alpha$ 相が分散して存在する、という条件を満たしている。

【0016】この本発明に従う黄銅の好適な実施例は、再結晶温度域において

(1)歪み速度が $1/\text{sec}$ で100%の歪みを与えて破損がない、(2)歪み速度が $0.1/\text{sec}$ で200%の歪みを与えて破損がない、(3)歪み速度が $0.01/\text{sec}$ で200%を超える歪みを与えて破損がない、又は、(4)歪み速度が $0.001/\text{sec}$ で600%を超える歪みを与えて破損がない、という高い熱間延性を有する。従来の黄銅では、このような高い延び率は実現できない。また、従来の超塑性材料（例えばアルミニウムやステンレススチール）は、上記(1)、(2)のような高速歪みに対しては、良好な延性を有しない。

【0017】本発明の黄銅は、「 $\alpha + \gamma$ タイプ」、「 $\alpha + \beta + \gamma$ タイプ」、「 $\alpha + \text{ノーマル}\beta$ タイプ」及び「 $\alpha + \text{強化}\beta$ タイプ」と本明細書で呼ぶ4つのタイプに大別できる。「 $\alpha + \gamma$ タイプ」の黄銅は、常温において $\alpha + \gamma$ の結晶組織を有し、そして、常温において

30 (B1)  $\gamma$ 相の面積比率が3～30%、好ましくは5～30%であり、(B2)  $\alpha$ 相の平均結晶粒径が $15 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下であり、(B3)  $\gamma$ 相の平均結晶粒径（短径）が $8 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ、(B4)  $\alpha$ 相の粒界に前記 $\gamma$ 相が存在している、の条件を満たしている。このタイプの黄銅は切削性に優れている。

【0018】「 $\alpha + \beta + \gamma$ タイプ」の黄銅は、常温において $\alpha + \beta + \gamma$ の結晶組織を有し、そして、常温におい

(B1)  $\alpha$ 相の面積比率が40~94%であり、(B2)  $\beta$ 相及び $\gamma$ 相の面積比率が共に3~30%であり、(B3)  $\alpha$ 相及び $\beta$ 相の平均結晶粒径が15 $\mu$ m以下、好ましくは10 $\mu$ m以下であり、かつ(B4)  $\gamma$ 相の平均結晶粒径が8 $\mu$ m以下、好ましくは5 $\mu$ m以下である、という条件を満たしている。このタイプの黄銅も切削性に優れる。このタイプの黄銅は、好ましくは、更に、常温において(B5)  $\gamma$ 相中に8wt%以上のSnを含有し、かつ(B6)  $\beta$ 相を前記 $\gamma$ 相が包囲している、という条件を満たすようにすることができる。すると、耐食性及び耐応力腐食割れ性(耐SCC性)にも優れるようになる。

【0019】「 $\alpha$ +ノーマル $\beta$ タイプ」の黄銅は、常温において $\alpha$ + $\beta$ の結晶組織を有し、そして、常温において

(B1)  $\beta$ 相の面積比率が20%以上、好ましくは25%以上であり、かつ(B2)  $\alpha$ 相及び $\beta$ 相の平均結晶粒径が15 $\mu$ m以下、好ましくは10 $\mu$ m以下である、という条件を満たしている。このタイプの黄銅は切削性及び強度に優れる。「 $\alpha$ +強化 $\beta$ タイプ」の黄銅は、常温において $\alpha$ + $\beta$ の結晶組織を有し、そして、常温において(B1)  $\beta$ 相の面積比率が15%以上、好ましくは20%以上であり、(B2)  $\alpha$ 相及び $\beta$ 相の平均結晶粒径が15 $\mu$ m以下、好ましくは10 $\mu$ m以下であり、かつ(B3)  $\beta$ 相が1.5wt%以上のSnを含有する、という条件を満たしている。このタイプの黄銅は、切削性、耐食性及び耐SCC性の全てに優れる。

【0020】いずれのタイプであっても、好適な実施例は、再結晶温度域において歪み速度が0.01/secで400%の歪みを与えて破損がないという良好な熱間延性を有し、更に、常温において下記(1)~(3)に示す優れた特性をもつ。

(1)良好な切削性

日本工業規格JIS C-3604に従う快削黄銅棒を基準とした切削抵抗指数が80以上である。

(2)良好な耐食性

日本伸銅協会技術標準JBMA T-303に従う脱亜鉛腐食試験を行なったとき、最大脱亜鉛浸透深さ方向が加工方向と平行な場合には最大脱亜鉛深さ100 $\mu$ m以下である、又は、最大脱亜鉛浸透深さ方向が加工方向と直角な場合には最大脱亜鉛深さ70 $\mu$ m以下耐食性である。

(3)良好な耐SCC性

円筒形試料を14%アンモニア水溶液上のアンモニア雰囲気中に24時間暴露した後に荷重を加えたとき、前記試料が割れない最大応力が180N/mm<sup>2</sup>以上である。

【0021】従来のどのような金属材料も上記のような条件を満たすことはできない。例えば、SPZ(亜鉛アルミニウム)やアルミニウムは水中での耐食性に劣り、特にアルミは孔食を生じ、また、これらは粘つていたため

に切削性にも劣る。

【0022】本発明の第4の側面に従う黄銅の製造方法は、(1) 原料組成の見掛け上のZn含有量が37~46wt%であり、(2) 铸造時の凝固速度が $5 \times 10^1 \sim 10^1$ K/sec、好ましくは $10^2 \sim 10^3$ K/secであり、かつ(3) 凝固後の冷却速度が、400℃以下になるまでは5K/sec以上である、の条件下で铸造を行って黄銅铸造物を作るステップを有する。この方法で製造された黄銅铸造物は、本発明の第3の側面に従う黄銅の再結晶温度域における条件を満たすので、高い熱間延性を持つ。

【0023】本発明の製造方法は、上記铸造の後に、480~650℃、好ましくは480~600℃の範囲の温度で上記黄銅铸造物の熱間押し出しを行なって黄銅押し出し物を作るステップを更に有することができる。この熱間押し出し後の冷却は、好ましくは、400℃以下になるまで0.4K/sec以上の速度で行う。結果として、その黄銅押し出し物も、本発明の第3の側面に従う黄銅の条件を満たす。

【0024】本発明の第5の側面に従う黄銅の製造方法は、見掛け上のZn含有量が37~46wt%である黄銅素材を、(1) 押し出し時の温度が480~650℃、好ましくは480~600℃の範囲内であり、かつ(2) 押し出し時の断面減少率が90%以上、好ましくは95%以上である、の条件下で熱間押し出して黄銅押し出し物を作るステップを有する。この製造方法によっても、本発明の第3の側面に従う黄銅の条件を満たす黄銅押し出し物を得ることができる。熱間押し出し後の冷却速度は、好ましくは400℃以下になるまでは0.4K/sec以上である。このような冷却により、冷却後も結晶粒径が粗大化せず、本発明の黄銅の一つの特徴である15 $\mu$ m以下の微細な結晶粒をもった結晶組織が得られる。

【0025】この製造方法は、上記黄銅押し出し物を再加熱し、480~750℃の範囲内の温度で熱間鍛造して黄銅鍛造物を作るステップを更に有することができる。その鍛造物も、本発明の第3の側面に従う黄銅の条件を満たす。熱間鍛造の歪み速度は、好ましくは1/sec以上である。そのような高速な熱間鍛造では、鍛造時に結晶粒径が粗大化することがない。熱間鍛造後の冷却速度も、好ましくは、400℃以下になるまで0.4K/sec以上である。それにより、冷却後も結晶粒径が粗大化せず、15 $\mu$ m以下の微細な結晶粒が得られる。

【0026】上記の製造方法を用いて本発明の「 $\alpha$ + $\gamma$ タイプ」の黄銅を作る場合、黄銅素材のSn含有量が0.9~7wt%、熱間押し出し又は熱間鍛造後の冷却速度が400℃以下になるまで0.4~5K/secという条件を選ぶことができる。あるいは、別法として、黄銅素材のSn含有量を0.9~7wt%にするとともに、黄銅鍛造物を加熱して400~550℃の温度に30秒間以上維持し、その後400℃以下になるまで0.

10

20

30

40

50

4~5K/secの速度で冷却する、という熱処理工程を熱間鍛造工程の後に加えることもできる。

【0027】上記製造方法を用いて本発明の「 $\alpha+\beta+\gamma$ タイプ」の黄銅を作る場合、黄銅素材のSn含有量が0.9~7wt%、熱間押出し又は熱間鍛造後の冷却速度が400℃以下になるまで0.4~10K/secという条件を選ぶことができる。あるいは、冷却速度を上記のように調整するのに代えて、熱間鍛造後に、黄銅鍛造物を加熱して450~550℃の温度に30秒間以上維持し、その後400℃以下になるまで0.4~10K/secの速度で冷却する、という熱処理工程を追加することもできる。

【0028】上記製造方法を用いて本発明の「 $\alpha$ +強化 $\beta$ タイプ」の黄銅を作る場合、黄銅素材のSn含有量が0.5~7wt%で見掛け上のZn含有量が37~44wt%、熱間押出し又は熱間鍛造後の冷却速度が400℃以下になるまで5~1000K/secという条件を選ぶことができる。あるいは、冷却速度を上記のように調整するのに代えて、熱間鍛造後に、黄銅鍛造物を加熱して475~550℃の温度に30秒間以上維持し、その後400℃以下になるまで5~1000K/sec以上の速度で冷却するという熱処理工程を追加することもできる。

【0029】本発明の第6の側面に従う黄銅の製造方法は、見掛け上のZn含有量が37~46wt%である黄銅素材を加熱し次に冷却するステップと、その黄銅素材の冷却後の結晶組織を $\alpha+\gamma$ 、 $\alpha+\beta$ 及び $\alpha+\beta+\gamma$ の中から選択するために、加熱温度、加熱の保持時間及び冷却速度の少なくとも一つを制御するステップとを有する。例えば、同一の加熱温度及び加熱保持時間の下で、冷却速度を、 $\alpha+\gamma$ を得るには最も遅くし、 $\alpha+\beta+\gamma$ を得るにはより速くし、 $\alpha+\beta$ を得るには最も速くする、のように制御することができる。

【0030】本発明の第7の側面に従う銅合金（典型的には黄銅）は、次のような優れた切削性と機械的強度とを有する。すなわち、日本工業規格JIS C-3604に従う快削黄銅棒を基準とした切削抵抗指数が80以上であり、かつ、0.2%耐力又は降伏応力が300N/mm<sup>2</sup>以上である。従来、このように優れた切削性及び強度を兼ね備えている銅合金はない。例えば青銅は、80以上の切削抵抗指数を有するが、その0.2%耐力は80N/mm<sup>2</sup>、引張強度220N/mm<sup>2</sup>程度にすぎない。青銅は銅を79%以上含むため、一般的に強度を向上させることが難しい。青銅の強度向上のための一つの方法はSn量を増すことである。しかし、青銅においてSn量が増すと、铸造時のひけ巣（凝固収縮時の気泡）という欠陥がより多くなり、結果的に強度が劣化する。これに対し、本発明の銅合金、特に黄銅は、耐食性に優れた銅と切削性に優れた亜鉛とが適切にバランスすることにより、切削性と強度が改善されている。

【0031】本発明の第8の側面に従う銅合金（典型的には黄銅）は、次のような優れた耐SCC性を有する。すなわち、本発明の銅合金の円筒形試料を14%アンモニア水溶液上のアンモニア雰囲気中に荷重を加えながら24時間暴露したとき、その試料が割れない最大応力が180N/mm<sup>2</sup>以上である。耐SCC性向上には、強度向上と耐食性向上が必要（それだけで十分ではない）である。本発明では、耐食性に優れた銅の特性を利用して耐SCC性を改善している。因みに青銅は応力に弱く、100N/mm<sup>2</sup>程度の応力で塑性変形を起してしまう。

【0032】本発明の第9の側面に従う黄銅は、次のような優れた切削性と耐食性とを有する。すなわち、快削黄銅棒を基準にした切削抵抗指数が80以上であり、かつ日本伸銅協会技術標準J BMA T-303に従う脱亜鉛腐食試験を行なったとき、最大脱亜鉛浸透深さ方向が加工方向と平行な場合には最大脱亜鉛深さが100μm以下、又は、最大脱亜鉛浸透深さ方向が加工方向と直角な場合には最大脱亜鉛深さ70μm以下である。因みに快削黄銅棒は耐食性に劣り、上記脱亜鉛腐食試験を行ったときの最大脱亜鉛深さが200μm程度に達する。

【0033】黄銅の切削性を向上させる一つの方法は、平均結晶粒径を15μm以下、好ましくは10μm以下とすることである。これに加えて、 $\alpha$ 相と、この $\alpha$ 相の粒界に存在する、 $\alpha$ 相より軟質又は硬質な部分とを有するように結晶組織を調整すると望ましい。 $\alpha$ 相より軟質な部分とは、例えばPb又はBiのような別の金属である。 $\alpha$ 相より硬質な部分とは、例えば $\beta$ 相や $\gamma$ 相や、FeSi又はFePのような金属間化合物や、Cu又はMgの酸化物などである。 $\alpha+\beta$ と $\alpha+\gamma$ の結晶組織を比較した場合、 $\alpha+\gamma$ の方が $\alpha+\beta$ より2相間の硬度差が大きいため、切削性がより高い。

【0034】黄銅の切削性だけでなく耐食性も向上させるためには、次の様な方法を探ることができる。例えば、 $\alpha+\gamma$ の結晶組織では、 $\gamma$ 相にSnを好ましくは8wt%以上含有させることが有効である。また、 $\alpha+\beta$ の結晶組織では、 $\beta$ 相に耐食性向上のための第3元素（例えば、Sn、Si、Al、Sb、Ge又はGa）を含有させることが有効である。Snを含有させる場合、 $\beta$ 相中のSn濃度は1.5wt%以上が好ましい。また、 $\alpha$ 相と、 $\beta$ 相と、 $\beta$ 相の結晶粒を包囲した $\beta$ 相より耐食性に優れた部分とを有する結晶組織も有効である。 $\beta$ 相より耐食性に優れた部分とは、例えばSnを8wt%以上含有した $\gamma$ 相である。このような $\alpha+\beta+\gamma$ の結晶組織では、 $\gamma$ 相の脆さが現れないようにするために、 $\gamma$ 相の平均結晶粒短径を8μm以下とすることが望ましい。

【0035】本発明に従って切削性と耐食性を向上させた黄銅は、種々の用途に適用できるが、特に水管部品に適している。本発明の黄銅は平均結晶粒径が小さいため、冷間延性はあまり優れない。しかし、水管部品の用



途では、本発明の黄銅は要求される製品品質を十分満たし得る。

【0036】本発明のさらに別の側面は、本発明の金属又は黄銅を用いた各種の製品を提供する。本発明のさらにまた別の側面は、本発明の金属又は黄銅を製造するために使用できる製造設備も提供する。

【0037】

【発明の実施の形態】Cu-Zn系の銅合金の用途は、水栓や水道管のような水接触部品、家電製品、機械部品、建材、ガス器具及び光学部品など広範囲にわたる。この種の銅合金には、強度、冷間延性、硬度、切削・研磨性等の一般的特性に優れるだけでなく、耐食性、耐潰食性、耐応力腐食割れ性等の水接触部品で要求される諸特性にも優れることが望まれる。

【0038】本発明の一つの原理は、上記諸特性を向上させるために、Cu-Zn系銅合金の結晶相の特性に着目している。 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ の3つの結晶相が従来から知られている。 $\gamma$ 相は、耐食性及び強度には優れるが、脆性が高いためその特性を積極的に活用しようとする試みは従来なされていない。 $\beta$ 相は、耐食性が低いため、水接触部品には適しないと従来評価されている。 $\alpha$ 相は、耐食性及び冷間延性に優れるが、強度及び切削性において劣る。このように各結晶相の特性は従来は固定的に捉えられがちであり、積極的に結晶相の特性を改変しようとする試みはなされていない。

【0039】これに対し、本発明の発明者らは、上記の各種特性に影響を与える要因について研究を重ねた結果、結晶相の種類以外に結晶粒の大きさも重要な要因であることを究明した。この研究の成果によれば、第1に、 $\gamma$ 相を有効利用することにより黄銅の特性が改善される。第2に、特に $\beta$ 相の特性を改変することにより黄銅の特性が改善される。第3に、結晶粒径を最適化することにより黄銅の特性が改善される。

【0040】 $\gamma$ 相を析出させるため及び $\beta$ 相の特性を改変するための一つの具体的手段として、Snの添加が採用できる。しかし、Snの添加は熱間延性の低下を生じさせるので、鍛造用の黄銅素材には不適である。この問題を解決するため、熱間延性に関して発明者らは更なる研究を重ねた。その結果、第4に、結晶粒径の最適化が熱間延性の向上をもたらすことが究明された。第5に、 $\alpha$ 相及び $\beta$ 相の混合比を最適化することにより、 $\beta$ 相の動的再結晶が得られ、それによって熱間延性が向上することが究明された。

【0041】本発明の実施例では上記の研究成果が活用される。本発明の実施例の説明に入る前に上述した3つの結晶相の特性を説明しておくことが有用であろう。図1は、Cu-Zn合金（黄銅）に現れる3つの結晶相の特性と、純Cu、純Zn、純Snの特性を示す。

【0042】図1から分るように、純Cuは耐食性、常温での延性及び冷間鍛造性（冷間鍛造の容易さ）には優

れるが、耐力及び切削性（切削の容易さ）等において劣る。その代り、従来からZnを添加したCu-Zn合金（黄銅）が広く実用されている。Cu-Zn合金では、Znの添加量によって結晶組織が異なる。見掛け上のZn含有量を37wt%以下とした場合には $\alpha$ 相単相となり、見掛け上のZn含有量を37wt%以上とした場合には $\beta$ 相が現れる（ $\alpha+\beta$ 又は $\beta$ ）。更に見掛け上のZn含有量を増やすと $\gamma$ 相が現れる（ $\alpha+\beta+\gamma$ 、 $\alpha+\gamma$ 、 $\beta+\gamma$ 又は $\gamma$ ）。Znの真の含有量が低くても、Sn（そのZn当量は2である）を添加して特定の熱処理を施すと、見掛け上のZn含有量が増えて $\gamma$ 相が現れる。ここで、「見掛け上のZn含有量」という用語は、 $A$ をCu含有量〔wt%〕、 $B$ をZn含有量〔wt%〕、 $t$ を添加した第3元素（例えばSn）のZn当量、 $Q$ をその第3元素の含有量〔wt%〕としたとき、 $\{(B+t \cdot Q)/(A+B+t \cdot Q)\} \times 100$ の意味で用いる。

【0043】 $\alpha$ 相単相の黄銅は耐食性、冷間鍛造性に優れるが、耐力及び切削性において劣る。これにSnを添加することによって耐食性及び耐力を向上させることができるが、Snの添加量を2wt%以上にすると逆に脆くなってしまう傾向がある。 $\beta$ 相は $\alpha$ 相とはほぼ逆の特性を持ち、耐食性及び冷間鍛造性には劣るが、耐力、熱間鍛造性（熱間鍛造の容易さ）及び切削性には優れる。発明者らの研究により得られた一つの新規な知見は、 $\beta$ 相結晶粒中にSnを添加することによって耐食性及び耐力がともに向上し、特に耐食性は $\alpha$ 相単相の合金とほぼ匹敵する程度まで向上することである。 $\gamma$ 相はSnを所定量以上添加した場合に現れる。 $\gamma$ 相は脆いが、耐食性及び耐力には優れる。

【0044】ここに、銅合金の「耐食性」とは主として脱亜鉛腐食に対する耐性を指す。脱亜鉛腐食とは、CuとZnのイオン化傾向の違いから、水中にZnが優先的に溶出してZn含有量が減り、時間の経過とともに強度が低下する現象を言い、Cu-Zn系合金を用いる場合の問題である。本発明に従うCu-Zn系合金（黄銅）では、上述した異なる特性（改質した特性を含む）をもつ結晶相が適切に組み合わせられるとともに、結晶粒径が最適化されている。

【0045】図2～図4は、本発明に従う黄銅の19種類の実施例の組成と諸特性を、従来技術に従う黄銅（比較例）のそれと対比して示している。実施例1～19の結晶組織における特徴は次の通りである。実施例1～5は $\alpha+\gamma$ の結晶組織を有し、結晶粒が微細化（15 $\mu$ m以下）され、かつ改善された特性をもつ $\gamma$ 相が有効に利用されている。実施例6～12は $\alpha+\beta+\gamma$ の結晶組織を有し、結晶粒が微細化され、かつ改善された特性をもつ $\beta$ 相と $\gamma$ 相とが有効に利用されている。実施例13～15は $\alpha+\beta$ の結晶組織を有し、結晶粒が微細化されている。実施例16～19は $\alpha+\beta$ の結晶組織を有し、結



晶粒が微細化され、かつSn添加によりβ相の特性が改善されている。更に、これら実施例1～19では、各結晶相の比率も適切に調整されている。これら実施例の結晶組織の詳細については後に説明する。

【0046】実施例1～19は、本発明の原理に従った製造条件下で、図2に示す組成をもった黄銅試料を鑄造しこれを熱間押出しし次いで熱間鍛造することにより製造された（具体的な製造手順は図5に示す）。図2～図4中の熱処理条件は、鍛造時の温度と冷却方法とを示す。空冷の冷却速度は0.8K/sec、水冷の冷却速度は100K/secであった。

【0047】図4には特性として、「0.2%耐力〔N/mm<sup>2</sup>〕」（0.2%の永久伸びを起す引っ張り応力）、「冷間延性〔%〕」（冷間加工温度域での延性）、「硬度〔HV〕」、「熱間延性」（熱間加工温度域つまり再結晶温度域での延性）、「切削抵抗指数」、「耐食性」、「耐エロージョン腐食性」、及び「耐応力腐食割れ性」（耐SCC性）が挙げられている。図4では、各特性についての評価がマークで示されている。

「0.2%耐力」については、300N/mm<sup>2</sup>未満を劣（×）、300N/mm<sup>2</sup>以上350未満を良（○）、350N/mm<sup>2</sup>以上を優（◎）と評価した。「熱間延性」については、歪速度10°/SECで試料の引っ張りテストを行った結果、割れが生じなかった最大の歪率が100%未満を劣（×）、100%以上を良（○）とした。「切削抵抗指数」については、後述するような切削テストを行った結果、快削黄銅棒（JIS C-3604）を基準とした切削抵抗指数が80未満を劣（×）、80以上を良（○）とした。

【0048】「耐食性」については、日本伸銅協会技術標準（JBMA T-303）による脱亜鉛腐食試験を行ない、JBMA T-303に示されている判定基準に従って評価を行った。すなわち、脱亜鉛浸透深さ方向が加工方向と平行な場合には最大脱亜鉛浸透深さが100μm以下を良（○）、また脱亜鉛浸透深さ方向が加工方向と直角な場合には最大脱亜鉛浸透深さが70μm以下を良（○）とし、これらの基準に満たないものを劣（×）とした。

【0049】「耐エロージョン腐食性」については、後述するテスト条件の下で、1500時間経過後に漏れを生じないのに必要な締めつけトルクが0.8N・m以上を劣（×）、それ以下を良（○）とした。「耐応力腐食割れ性」については、後述するテスト条件の下で、24時間経過後に割れを発生したものを劣（×）、割れのないものを良（○）とした。図2～図4からわかるように、実施例1～5は、耐力、冷間延性、耐食性、耐エロージョン腐食性、耐応力腐食割れ性で良（○）又は優（◎）と評価された。実施例1及び2は切削性で劣（×）と評価されたが、その理由は、γ相が3%以上且つβ相が3%以上、又はγ相が5%以上という最適条件

が満たされていないからと推測される。実施例1は熱間延性でも劣（×）と評価されたが、その理由は、見掛け上のZn含有量が38wt%に満たないため、熱間加工時にβ相が30%に達していないからと推測される。

【0050】実施例6～12は、全ての特性について良（○）又は優（◎）と評価された。実施例13～15では、耐食性、耐エロージョン腐食性を除く他の特性で良（○）又は優（◎）と評価された。実施例13～15が耐食性及び耐エロージョン腐食性で劣（×）と評価された理由は、耐食性に優れるγ相を含んでおらず、かつβ相中のSn濃度が1.5wt%に満たないからと推測される。実施例16～19は、全ての特性について良（○）又は優（◎）と評価された。

【0051】以下に、本発明の実施例の有利性を、特に「熱間延性」、「切削抵抗指数」、「耐エロージョン腐食性」、「耐応力腐食割れ性」に関して説明する。まず、「熱間延性」における本発明実施例の有利性を説明する。熱間延性が良好であることは、熱間鍛造のような熱間加工に供されるピレットの最重要特性の一つである。

【0052】図5は、黄銅製品の熱間鍛造を用いた製造工程の一例を示す。まず、ステップ1で、電気銅、電気亜鉛及びスクラップを混合して溶解鑄造を行なう。次にステップ2で、鑄造後に急冷して中間成形体を製造した後、この中間成形体を加熱し、押出成形により棒状又は線状のピレットを作る。次のステップ3で、棒状又は線状のピレットを冷間引抜きし、焼鈍及び酸洗を行い、そして所定寸法に切断する。

【0053】次のステップ4では、次ステップの鍛造に適した特性を確保するため、上記ピレットを加熱する。次のステップ5で、その加熱したピレットを鍛造用金型内にセットして鍛造を行なう。この後、ステップ6への移行準備として、冷却を行なう。冷却が終わると、ステップ6へ進み、酸洗及びショットブラストを行って表面の酸化被膜を除去し、更にバリ取りを行う。最後のステップ7で、切削、研磨及び鍍金の各工程を経て製品を得る。

【0054】図6及び図7は、図5の製造工程に従った、本発明の製造方法の2つの実施例（本発明方法1、本発明方法2）と従来の製造方法とを、製造条件及び製品の結晶組織に関して対比して示している。図6において、「見掛け上のZn含有量」は図5に示したステップ1で溶融される材料の混合率に関わり、「鑄造時の凝固速度」及び「鑄造後の冷却速度」はステップ1の鑄造の条件に関わり、「押出温度」及び「押出し後の冷却」はステップ2の熱間押出しの条件に関わるものである。図7において、「粒径」はステップ2の熱間押出しが終わった後のピレットのそれ（本発明方法では最終製品の結晶粒径も同様になる）を指し、「鍛造時のβ相比率」、「鍛造温度」及び「歪率と歪速度」はステップ5にお

る鍛造の条件に関わり、「耐力」及び「鍛造後の $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 相比率」はステップ7で完成した製品のそれを指す。

【0055】図6に示すように、従来方法に比較して、本発明方法1及び2では、黄銅素材の見掛け上のZn含有量がより大きく（典型的には、Snの添加量がより多い）、熱間鍛造（ステップ1）時の凝固速度及び鍛造後の冷却速度がより速く、熱間押出し（ステップ2）時の温度がより低く、かつ、押出し後の冷却速度がより速い（具体的には、400℃までは0.4K/sec以上の速度で冷却する）。また、図6には示していないが、本発明方法1及び2では、押出しの断面減少率は90%以上、好ましくは95%以上である。

【0056】このような本発明方法1及び2で準備されたピレットは、図7に示すように、従来方法で準備されたピレットに比較して、より低い鍛造温度下で、より大きい歪率と歪速度をもって鍛造（ステップ5）することができる。その理由は、図7に示すように、本発明方法1、2によるピレットは、従来方法によるピレットに比較して、結晶粒径がより小さく、かつ、比較的低い鍛造温度でも熱間延性に優れた $\beta$ 相を適当な比率で含むためと推測される。より低い温度で鍛造できることは、鍛造設備の劣化が少ない点で有利である。更には、図7に示すように、本発明方法1及び2で鍛造された製品の耐力は従来の鍛造製品より大幅に大きい。

【0057】図8は、本発明の方法と従来の方法とでそれぞれ作られた2種類のピレット（具体的には図2～図4に示す実施例10と比較例4）の鍛造温度域での熱間延性を示している。横軸が歪速度 $\dot{\epsilon}$  [sec<sup>-1</sup>]を示し、縦軸が歪率 $\epsilon$  L [%]を示す。実施例10は明らかに比較例4より明らかに熱間延性に優れている。次に、「切削抵抗指数」における本発明の実施例の有利性を説明する。図9は、図2～図4に示した比較例3、実施例8、10、11、快削黄銅棒（JIS C-3604）、及び $\alpha$ 相単相の黄銅素材について、切削試験を行った結果を示している。

【0058】切削試験では、図10に示すように、旋盤で丸棒状の試料1の周面を100[m/min]と400[m/min]の2つの異なる速度で切削しつつ、主分力 $F_v$ を測定した。各試料の切削抵抗指数は、各試料の主分力に対する切削性が最も良いといわれる快削黄銅棒の主分力の百分率である。図9に示すように、実施例8、10及び11の切削抵抗指数は、最良の切削性をもつ快削黄銅棒の90%近くに達し、比較例3及び $\alpha$ 相単相黄銅のそれよりも良好であった。

【0059】次に、「耐エロージョン腐食性」における本発明実施例の有利性を説明する。図11は、図2～図4に示した実施例8、11及び比較例4の耐潰食性試験の結果を示している。図12は、その耐潰食性試験の方法を示している。耐潰食性試験では、図12に示すよう

に、オリフィス7を内部に有する円筒状試料5を用い、そのオリフィス7に水を流速40m/secで所定時間流した後、 $4.9 \times 10^5$  Pa (5Kg/cm<sup>2</sup>)の水圧下でオリフィス7をシールするのに要する樹脂栓9への締めつけトルクを測定した。図11に示すように、実施例8及び11は、比較例4に比べて優れた耐潰食性を有していることが分かる。

【0060】次に、「耐応力腐食割れ性（耐SCC性）」における本発明実施例の有利性を説明する。耐SCC性試験では、図13に示すように、ガラスデジケータ11内で円筒状の試料13に垂直に荷重を加えた状態で、NH<sub>3</sub>蒸気雰囲気中に24時間暴露した後、割れの発生を調査した。図14は、図2～図4に示した実施例8、11、15及び比較例4の試験結果（主応力と割れの発生の関係）を示している。図14から、実施例8、11、15が比較例4よりも良好な耐SCC性を有していることが分かる。

【0061】以上のように、図2～図4に示した本発明の実施例1～19は良好な特性を有する。既に述べたように、実施例16～19は $\alpha + \beta$ 結晶組織において、結晶を微細化（15 $\mu$ m以下）し、かつ $\beta$ 相中へのSn添加により特性を改善したものであり、本発明に従う黄銅の中でこのタイプを以下「 $\alpha + \text{強化}\beta$ タイプ」という。実施例1～5は $\alpha + \gamma$ 結晶組織において結晶粒を微細化しかつ $\gamma$ 相を利用して特性を改善したものであり、このタイプを以下「 $\alpha + \gamma$ タイプ」という。実施例6～12は $\alpha + \beta + \gamma$ 結晶組織において結晶粒を微細化しかつ $\gamma$ 相を利用して特性を改善したものであり、このタイプを以下「 $\alpha + \beta + \gamma$ タイプ」という。実施例13～15は $\alpha + \beta$ 結晶組織において結晶粒径を微細化して特性を改善したもので、これを以下「 $\alpha + \text{ノーマル}\beta$ タイプ」という。

【0062】以下、本発明に従う上記3つのタイプの黄銅の結晶組織や製法について詳説する。まず、「 $\alpha + \text{強化}\beta$ タイプ」について説明する。このタイプでは、 $\alpha$ 相の結晶粒の間に、Snを1.5wt%以上含有した $\beta$ 相が存在している。

【0063】図15に、「 $\alpha + \text{強化}\beta$ タイプ」に関連する7種類の黄銅試料No. 1～7を列挙する（図2～図4に列挙したものと別物である）。図15には、試料No. 1～7の組成、見掛け上のZn含有量、 $\beta$ 相中のSn濃度、及び耐食性（耐脱亜鉛腐食性）試験の結果が示されている。 $\beta$ 相中のSn濃度は、熱処理と冷却処理とによって調整されたものであり、EPMA分析により定量した。耐食性判定結果は、図2～図4に関連して既に説明した通りの方法で行った。

【0064】図15から、耐食性には $\beta$ 相中のSn濃度が密接に関連していることが明らかである。つまり、 $\beta$ 相中のSn濃度が1.5wt%以上であることが良好な耐食性を得る上で必要である。図15中、試料No. 3

～7がこの条件を満たしており、これらが本発明の「 $\alpha$ +強化 $\beta$ タイプ」に属するものである。因みに、 $\beta$ 相中のSn濃度が1.5wt%以上であるこのタイプの黄銅では、合金全体でのSn濃度は0.5wt%以上、見掛け上のZn含有量は37wt%以上44wt%以下である。

【0065】 $\beta$ 相中のSn濃度には、製造工程で行う熱処理又は熱間加工の条件（例えば、冷却速度、熱処理温度、熱処理時間など）が影響する。図16は、熱処理温度が550℃の場合において、熱処理後の400℃までの冷却時間と、 $\beta$ 相中のSn濃度との関係を調べた実験結果を示すグラフである。図16から、冷却開始から400℃までの冷却速度が0.4K/sec以上（図16中の①点より左側の領域）であれば、 $\beta$ 相中のSn濃度が1.5wt%以上となることが分る。更なる実験により、冷却速度の上限については少なくとも1000K/secまでは許容できることが確認できた。また、熱処理温度が550℃の場合だけでなく、510℃のような他の熱処理温度の場合にも、上記と同じ実験結果を得た。

【0066】図17は、熱処理温度（熱処理時の試料の温度）と熱処理時間（熱処理温度の保持時間）が $\beta$ 相中のSn濃度及び $\beta$ 相の面積占有比率に及ぼす影響を調べた実験結果を示している。図17から、熱処理温度がより高い程、又は熱処理時間がより長い程、 $\beta$ 相中のSn濃度が増加することが分る。一方、熱処理温度がより高い程、又は熱処理時間がより長い程、 $\beta$ 相の面積占有比率が低下することが分る。また、少なくとも、図17に示した熱処理温度が475℃から550℃で且つ熱処理時間が30秒以上であるという範囲内であるならば、 $\beta$ 相中のSn濃度が1.5wt%以上にすることができる。熱処理時間を長くすると $\beta$ 相中のSn濃度が増加して耐食性が向上するが、製造工程における熱処理の経済性を考慮すると、熱処理時間は3時間以下が好ましい。

【0067】次に、本発明の「 $\alpha$ + $\gamma$ タイプ」及び「 $\alpha$ + $\beta$ + $\gamma$ タイプ」の黄銅について説明する。図18

(A)は、後述する図20に示す黄銅試料No. 7の結晶組織を示す顕微鏡写真であり、図18(B)は図18

(A)に基づいて作成した結晶組織の模式図である。図19(A)は、図20に示す黄銅試料No. 4の結晶組織を示す顕微鏡写真であり、図19(B)は図19

(A)に基づいて作成した結晶組織の模式図である。図18(A)に示す結晶組織では、 $\alpha$ 相の結晶粒（図中の白い部分）の境界に $\gamma$ 相（図中の黒い部分）が析出及び成長しており、 $\beta$ 相は殆ど消失している。これが本発明の「 $\alpha$ + $\gamma$ タイプ」の典型例である。図19(A)に示す結晶組織では、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相とを含み、 $\alpha$ 相（図中の大きい白い部分）と $\beta$ 相（図中の小さい白い部分）の結晶粒界に $\beta$ 相を取り囲むように $\gamma$ 相（図中の黒い部分）が

析出している。これが本発明の「 $\alpha$ + $\beta$ + $\gamma$ タイプ」の典型例である。 $\gamma$ 相の平均粒径（この場合は短径の平均）は $\alpha$ 相や $\beta$ 相の平均粒径より小さいことが望ましく、例えば8 $\mu$ m以下、より好ましくは5 $\mu$ m以下である。

【0068】図20に、本発明の「 $\alpha$ + $\gamma$ タイプ」及び「 $\alpha$ + $\beta$ + $\gamma$ タイプ」に関連する7種類の黄銅試料No. 1～No. 7を列挙する（図2～図4に示した試料とは異なる）。図20には、各試料No. 1～No. 7の組成、見掛け上のZn含有量、 $\gamma$ 相の面積占有比率、耐食性（耐脱亜鉛腐食性）試験の結果、及び $\gamma$ 相中のSn濃度が示されている。耐食性試験は、図2～図4に関連して説明した通りの方法で行った。図20から、 $\gamma$ 相の面積占有比率が3.0%以上20%以下の範囲内であれば、良好な耐食性が得られることが分る。図20中、試料No. 3～No. 7がこの条件を満たしており、本発明の「 $\alpha$ + $\gamma$ タイプ」又は「 $\alpha$ + $\beta$ + $\gamma$ タイプ」に属する。また、上記条件を満たせば熱間延性も良好であることも実験で判明した。 $\gamma$ 相の面積占有比率には、製造工程で行われる熱処理又は熱間加工の条件（例えば、熱処理温度や冷却速度）が影響する。

【0069】図21は本発明に従う黄銅製品の製造方法の一例を示す。図21に示す製造方法では、図20に例示した試料No. 3～No. 7のような組成をもったCu-Zn-Sn系の黄銅素材を熱間鍛造や熱間押出しなどで成形する。次に、この成形体に対し400℃以上550℃以下で保持時間30秒以上の熱処理を施し、次いでその成形体を400℃までの冷却速度が0.4K/秒以上10K/秒以下で冷却する。この熱処理と冷却とにより、成形体の結晶組織が本発明の「 $\alpha$ + $\gamma$ タイプ」又は「 $\alpha$ + $\beta$ + $\gamma$ タイプ」になる。その後、その成形体に切削加工、研磨、メッキ等を施す。

【0070】因みに、従来の一般的な製造方法では図22に示すように成形を鋳造で行っている、鋳造に必要な工程はかなり多い。図21に示す本発明の製造方法例では、成形を熱間鍛造や熱間押出しなどで行えるので、従来の鋳造を用いた方法よりも工程数が減少する。

【0071】図23は、 $\gamma$ 相の面積占有比率と熱処理条件との関係を調べた実験の結果を示す。この実験では、図20に示す試料No. 3の組成をもったCu-Zn-Sn系銅合金に対して、異なる処理温度（試料の温度）および温度保持時間の条件下で熱処理を加え、各熱処理後に $\gamma$ 相の面積占有比率（%）を調べた。熱処理後の400℃までの冷却速度は、処理温度が425℃以下の時は0.4～5K/sec、処理温度が450℃以上の時は5～10K/secであった。

【0072】図23から、熱処理温度が550℃から400℃、保持時間が30秒以上、冷却速度が0.4K/secから10K/secの範囲内であれば、 $\gamma$ 相の面積占有比率（%）が3%以上になることが分る。また、

熱処理温度が550℃を越えると、保持時間を長くしても $\gamma$ 相の面積占有比率は増加せず、逆に減少する傾向をした。したがって、 $\gamma$ 相の面積占有比率(%)を3%以上にするには熱処理温度は550℃以下とすべきである。また、図23における処理温度400℃から450℃までの範囲の熱処理では「 $\alpha+\gamma$ タイプ」の結晶組織ができ、処理温度450℃から550℃までの範囲の熱処理では「 $\alpha+\beta+\gamma$ タイプ」の結晶組織ができた。

【0073】次に、「微細な結晶粒」について説明する。本発明の黄銅の上述した全ての実施例で、平均結晶粒径は15 $\mu$ m以下、好ましくは10 $\mu$ m以下である。このような微細な結晶粒は、従来品よりかなり低い温度で熱間鍛造することができ、且つ熱間延性(鍛造温度域での延性)及び降伏点強度(耐力)がかなり高いという利点を生む。

【0074】結晶粒を微細にするには、製造工程中の諸条件が寄与する。例えば、図5に示した製造工程では、結晶粒を微細化するために、次のような条件を選ぶことができる。まず、電気銅、電気亜鉛及びスクラップを混合して溶解鑄造を行なうとき(ステップ1)、再結晶温度域での $\alpha$ 相と $\beta$ 相との比率が適切な範囲、つまり $\beta$ 相の比率が30%~80%となるように、亜鉛の混合量を調整する。 $\beta$ 相の比率が上記範囲であることは、後の熱間押しや熱間鍛造時に動的再結晶を起こすために有用である(動的再結晶が起きると結晶粒径は小さくなる)。次いで、鑄造後の凝固後の冷却において、400℃以下になるまでは5K/sec以上の冷却速度で急冷して、中間成形体を製造する。このように急冷することで、結晶粒を微細化することができる。更に、鑄造後の凝固速度を5 $\times 10^3$ ~10 $^5$ K/secの範囲内、より好ましくは10 $^4$ ~10 $^5$ K/secの範囲内とすることも、結晶粒の微細化に有効である。

【0075】鑄造段階で結晶粒の微細化を助ける他の方法としては、原料中にB、Fe、Ni、P、Co、Nb、Ti、Zr等の元素を添加することが有効である。その添加割合(wt%)としては、Bは0.005~0.5、Feは0.01~2.0、Niは0.05~0.2、Pは0.04~0.2、Coは0.01~2.0、Nbは0.01~0.2、Tiは0.01~1.0、Zrは0.005~0.5が適当である。特に、PをFeと共に添加すると、相乗効果が認められる。

【0076】次に、上記の中間成形体を480~650℃の範囲内(より好ましくは480~600℃の範囲内)の温度まで加熱し、その温度で熱間押しを行って棒材若しくは線材に成形する(ステップ2)。この押し成形では断面減少率を90%以上(より好ましくは95%)として、有効に動的再結晶が生じさせて、結晶粒の粗大化を防止する。押し成形後の冷却でも、400℃以下になるまでは0.4K/sec以上の速度で急冷して、結晶粒の粗大化を防止する。更に、中間成形体の加

熱温度を下げることで、及び加熱時間を短縮することも、結晶粒の粗大化を防止するために有効である。

【0077】この後、棒材若しくは線材を冷間引抜きし、焼鈍及び酸洗いをを行い、所定寸法に切断して、鍛造用のピレットを得る(ステップ3)。こうして得られたピレットを、後続の熱間鍛造のための特性を確保するために加熱する。加熱温度は480~750℃の範囲内とし、また加熱時間の短縮によって微細な結晶粒を維持する。次いで、加熱したピレットを鍛造用金型にセットし、480~750℃の範囲内の温度で熱間鍛造を行なう(ステップ5)。この時も粗大粒の成長を抑制して微細な結晶粒を維持するため、加熱から鍛造までの時間を短縮することが有効である。鍛造後、酸洗やショットブラストへ移行するために冷却を行う。熱間鍛造時に動的再結晶が行われた後に結晶粒が粗大化するのを防ぐため、冷却速度を0.4K/sec以上とすることが有用である。

【0078】上記したように、結晶粒の微細化には鑄造後の冷却速度や押し条件などが寄与する。まず冷却速度の結晶粒微細化への寄与について、図24~図27を用いて具体的に説明する。

【0079】図24(A)は鑄造後の冷却速度を19K/secとして作った黄銅素材の結晶組織を示す顕微鏡写真であり、図24(B)は図24(A)に基づいて作成した模式図である。図25(A)は図24(A)の一部を拡大した顕微鏡写真であり、図25(B)は図25(A)に基づいて作成した模式図である。一方、図26(A)は鑄造後の冷却速度を1.3K/secとした場合の黄銅素材の結晶組織を示す顕微鏡写真であり、図26(B)は図26(A)に基づいて作成した模式図である。図27(A)は図26(A)の一部を拡大した顕微鏡写真であり、図27(B)は図27(A)に基づいて作成した模式図である。

【0080】これらの図から明らかなように、鑄造後の冷却速度を速くすることで結晶の微細化が図れる。例えば、図25(A)、(B)に示すように、冷却速度を19K/secとした場合、平均結晶粒径は15 $\mu$ m以下で且つほぼ全域で $\alpha$ 相と $\beta$ 相とが混合した組織となっていた。一方、図27(A)、(B)に示すように、冷却速度を1.3K/secとした場合、平均結晶粒径は15 $\mu$ m以上でしかも $\alpha$ 相と $\beta$ 相の境界に $\gamma$ 相が析出していた。ここで、平均結晶粒径の測定は日本工業規格(JIS)の基準に従って測定した。更なる実験により、平均結晶粒径を15 $\mu$ m以下とするには、冷却速度を5K/sec以上としなければならないことが判明した。

【0081】次に、押し条件の結晶粒の微細化への寄与について、図28~図31を用いて具体的に説明する。図28(A)は、Cuが58.3wt%、Snが1.9wt%、Znが残部という組成をもった黄銅素材を、押し温度が550℃、押し比が50%、押し

後の強制空冷による冷却速度が $30\text{ K/sec}$ という条件で押出して作った棒状押し出し品の結晶組織を示す顕微鏡写真である。図28(B)は図28(A)に基づいて作成した模式図である。図29(A)は図28に示した棒状押し出し品を、鍛造形状が円柱形状、圧縮方法が1軸圧縮、鍛造率が50%、鍛造温度が $550^\circ\text{C}$ 、鍛造後の冷却速度が $20\text{ K/sec}$ という条件で鍛造して作った鍛造品の結晶組織を示す顕微鏡写真である。図29

(B)は図29(A)に基づいて作成した模式図である。

【0082】図28(A)、(B)に示す黄銅素材は、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相との混合であり、鍛造加熱中の $\beta$ 相の比率は30%以上80%以下で、平均結晶粒径は $15\mu\text{m}$ 以下であり、本発明の「 $\alpha$ +強化 $\beta$ タイプ」に属するものである。そして、図29(A)、(B)に示すように、この黄銅素材は鍛造後も、結晶粒径、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の比率及び結晶粒の形状に変化がない。鍛造割れも発生しなかった。

【0083】図30(A)は、Cuが58.7wt%、Snが2.3wt%、Znが残部という組成をもつ黄銅素材を、押し出し温度が $550^\circ\text{C}$ 、押し出し比が50%、押し出し後の強制空冷による冷却速度が $30\text{ K/sec}$ という条件で押出して作った棒状押し出し品の結晶組織を示す顕微鏡写真である。図30(B)は図30(A)に基づいて作成した模式図である。図31(A)は図30に示す棒状押し出し品を、鍛造形状が円柱形状、圧縮方法が1軸圧縮、鍛造率が50%、鍛造温度が $550^\circ\text{C}$ 、鍛造後の冷却速度が $20\text{ K/sec}$ という条件で鍛造して作った鍛造品の結晶組織を示す顕微鏡写真である。図31

(B)は図31(A)に基づいて作成した模式図である。

【0084】図30に示す黄銅素材も本発明の「 $\alpha$ +強化 $\beta$ タイプ」に属するものである。特にこの素材はSnの含有割合が、従来は鍛造割れが生じるとされていた1wt%を大幅に超えているにも拘らず、鍛造割れを生じなかった。その理由は、結晶粒径が微細であるからと推測される。結晶粒の微細化は、良好な熱間延性を得るのに有効である。また、熱間加工温度域での結晶組織が $\alpha$ 相と $\beta$ 相の混合であって $\beta$ 相の比率が30%~80%の範囲であることも、良好な熱間延性を得るのに有効である。その理由は次の通りと推測される。

【0085】熱間鍛造や熱間押し出し時には、外力を加えられた結晶組織内で歪が生じる。これはミクロ的には、原子配列が乱れた状態、つまり転位が生じていることである。熱間加工中に動的再結晶が発生すると、転位の再配列が行われて歪が緩和又は消去されるので、良好な熱間延性が得られる。動的再結晶を起こすエネルギー源は、加熱による熱エネルギーと外力による歪エネルギーである。 $\alpha$ 相と $\beta$ 相との混合組織では、外力が加わると硬質な $\alpha$ 相粒子からのストレスにより軟質な $\beta$ 相粒子内

に転位が生じる。 $\alpha$ 相の結晶粒径が大きいと、(多分、転位の生じた $\beta$ 結晶粒の移動が大きい $\alpha$ 粒子に妨げられるために) $\beta$ 相内の歪は局所に集中する。一方、 $\alpha$ 相の結晶が微細であると、(多分、 $\alpha$ 結晶粒と $\beta$ 結晶粒との間で粒界すべりが起きて $\beta$ 結晶粒が移動するために) $\beta$ 相内の歪が分散する。局所的な歪より、分散している歪の方が、歪の全体的なポテンシャルエネルギーが大きい。しきい値をこえて再結晶し、よって良好な熱間延性が得られる。

【0086】また、Snの添加は、 $\beta$ 相の耐食性の向上だけでなく、再結晶速度を高めるのにも寄与していると考えられる。再結晶速度を高めることによって、高速な外力に対する延性が向上する。更に、充分な加工を加えた後に再結晶を起こすと結晶粒は小さくなる。加工後の冷却速度を速くして、動的再結晶で生じた微細な結晶粒の粗大化を防止すれば、加工後の成形品でも、微細な結晶粒が維持でき良好な特性が得られる。

【0087】図32は、本発明の4タイプの黄銅について、常温での最終的な結晶組織、熱間加工時の(つまり、再結晶温度域での)結晶組織、及び組成に関する、好ましい条件を示している。図33は、最初に黄銅素材を鋳造するときの典型条件と、その黄銅素材を熱間押し出して図32に示す最終組成を得る場合の熱間押し出しの典型条件とを示している。図34は、黄銅素材を熱間押し出し更に熱間鍛造して最終組成を得る場合の、押し出し及び鍛造の典型条件を示している。図35は、黄銅素材を熱間押し出し次に熱間鍛造し更に熱処理して最終組成を得る場合の、押し出し、鍛造及び熱処理の典型条件を示している。図中の括弧内には、特に好ましい数値範囲が示されている。

【0088】以下、図32~図35を参照して、本発明に従う黄銅の結晶組織、組成、典型的な製法例について説明する。

(1) 常温での結晶組織について(図32)

「 $\alpha$ + $\gamma$ 」タイプの黄銅は $\alpha$ + $\gamma$ の結晶組織をもつ。 $\alpha$ 相の面積比率は97~70%で $\gamma$ 相の面積比率は3~30%、好ましくは $\alpha$ 相の面積比率が95~70%で $\gamma$ 相の面積比率が5~30%である。 $\alpha$ 相の平均粒径は $15\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。 $\gamma$ 相の平均粒径(この場合は短径)は $8\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。顕微鏡写真によれば、 $\alpha$ 相の結晶粒界に、 $\gamma$ 相の薄い層(厚さ $8\mu\text{m}$ 以下)が形成されている。 $\gamma$ 相のSn濃度は8wt%以上であり、例えば図2~図4に示す実施例1~5では14~18%であった。

【0089】「 $\alpha$ + $\beta$ + $\gamma$ タイプ」の黄銅は $\alpha$ + $\beta$ + $\gamma$ の結晶組織をもつ。 $\alpha$ 相の面積比率は40~94%であり、 $\beta$ 相と $\gamma$ 相の各々の面積比率は3~30%である。例えば図2~図4に示した実施例6~12では、 $\alpha$ 相が65~82.5%、 $\beta$ 相が9.8~13.4%、 $\gamma$ 相が4~24%であった。 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の平均粒径は $15\mu\text{m}$



以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。 $\gamma$ 相の平均粒径（この場合は短径）は $8\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。顕微鏡写真によれば、 $\beta$ 相の結晶を包囲するように、 $\gamma$ 相の薄い層（厚さ $8\mu\text{m}$ 以下）が形成されている。 $\gamma$ 相のSn濃度は $8\text{wt}\%$ 以上であり、例えば図2～図4に示す実施例6～12では $11\sim 13.4\%$ であった。

【0090】「 $\alpha$ +ノーマル $\beta$ タイプ」の黄銅は $\alpha+\beta$ の結晶組織をもつ。 $\beta$ 相の面積比率は $20\%$ 以上、好ましくは $25\%$ 以上であり、例えば図2～図4に示す実施例13～15では $23.1\sim 25.6\%$ であった。 $\alpha$ 相及び $\beta$ 相の平均結晶粒径は $15\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。

【0091】「 $\alpha$ +強化 $\beta$ タイプ」の黄銅は $\alpha+\beta$ の結晶組織をもつ。 $\beta$ 相の面積比率は $15\%$ 以上、好ましくは $20\%$ 以上であり、例えば図2～図4に示す実施例16～19では $23\sim 38\%$ であった。 $\alpha$ 相及び $\beta$ 相の平均結晶粒径は $15\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。 $\beta$ 相のSn濃度は $1.5\text{wt}\%$ 以上であり、例えば図2～図4に示す実施例16～19では $2.5\sim 7.1\text{wt}\%$ であった。

【0092】（2）熱間加工時の（再結晶温度域での）結晶組織について（図32）

全てのタイプの黄銅が、再結晶温度域で $\alpha+\beta$ の結晶組織をもち、 $\beta$ 相の面積比率は $30\sim 80\%$ である。 $\alpha$ 相及び $\beta$ 相の平均結晶粒径は $15\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。 $\alpha$ 結晶粒子は実質的に均一に分散して存在する。

【0093】（3）組成について（図32）

「 $\alpha+\gamma$ タイプ」及び「 $\alpha+\beta+\gamma$ タイプ」の黄銅では、見掛け上のZn含有量が $37\sim 46\text{wt}\%$ であり、良好な熱間延性を得るためには $38\sim 46\text{wt}\%$ が好ましい。全体的なSn含有量は $0.9\sim 7\text{wt}\%$ である。例えば図2～図4に示す「 $\alpha+\gamma$ タイプ」の実施例1～5では、見掛け上のZn含有量が $37.8\sim 44\text{wt}\%$ 、全体的Sn含有量が $1\sim 5\text{wt}\%$ であった。また、「 $\alpha+\beta+\gamma$ タイプ」の実施例6～12では、見掛け上のZn含有量が $41.5\sim 44\text{wt}\%$ 、全体的Sn含有量が $1.5\sim 3.5\text{wt}\%$ であった。

【0094】「 $\alpha$ +ノーマル $\beta$ タイプ」の黄銅では、見掛け上のZn含有量が $37\sim 44\text{wt}\%$ であり、良好な熱間延性を得るためには $38\sim 44\text{wt}\%$ が好ましい。例えば図2～図4に示す実施例13～15では、見掛け上のZn含有量は $41.8\sim 44\text{wt}\%$ であった。全体的なSn含有量は $0.5\text{wt}\%$ 未満である。

【0095】「 $\alpha$ +強化 $\beta$ タイプ」の黄銅では、見掛け上のZn含有量が $37\sim 44\text{wt}\%$ であり、良好な熱間延性を得るためには $38\sim 44\text{wt}\%$ が好ましい。全体的なSn含有量は $0.5\sim 7\text{wt}\%$ である。例えば図2～図4に示す実施例16～19では、見掛け上のZn含

有量が $40.1\sim 42.6\text{wt}\%$ 、全体的Sn含有量が $0.8\sim 3.6\text{wt}\%$ であった。

【0096】（5）鑄造の条件について（図33）

鑄造時の凝固速度は $5\times 10^1\sim 10^3\text{K/sec}$ 、好ましくは $10^2\sim 10^3\text{K/sec}$ である。凝固速度 $10^3\text{K/sec}$ はアモルファス状態にならない上限値である。凝固後の冷却速度は $400^\circ\text{C}$ 以下になるまでは $5\text{K/sec}$ 以上である。

【0097】（6）最終組織を熱間押出しで得る場合の熱間押出し条件について（図33）

押出し時の温度は $480\sim 650^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $480\sim 600^\circ\text{C}$ である。断面減少率は $90\%$ 以上、好ましくは $95\%$ 以上である。押出し後の冷却速度は、 $400^\circ\text{C}$ 以下になるまで、「 $\alpha+\gamma$ タイプ」は $0.4\sim 5\text{K/sec}$ 、「 $\alpha+\beta+\gamma$ タイプ」は $0.4\sim 10\text{K/sec}$ 、「 $\alpha$ +ノーマル $\beta$ タイプ」は $0.4^\circ\text{C/sec}$ 以上、「 $\alpha$ +強化 $\beta$ タイプ」は $5\sim 1000\text{K/sec}$ である。例えば、図2～図4に示す実施例では、「 $\alpha+\gamma$ タイプ」（実施例1～5）、「 $\alpha+\beta+\gamma$ タイプ」（実施例6～12）及び「 $\alpha$ +ノーマル $\beta$ タイプ」（実施例13～15）を作るときは冷却速度が $0.8\text{K}$ （空冷）であり、「 $\alpha$ +強化 $\beta$ タイプ」を作るときは冷却速度が $100\text{K/sec}$ （水冷）であった。

【0098】（7）最終組織を熱間鍛造で得る場合の熱間押出しと熱間鍛造の条件について（図34）

熱間押出しの条件は、押出し後の冷却速度がタイプに関わらず $400^\circ\text{C}$ 以下になるまで $0.4^\circ\text{C}$ 以上であればよいという点以外は、上記（6）で説明したそれと同様である。熱間鍛造の温度は $480\sim 750^\circ\text{C}$ であり、例えば図2～図4に示す実施例では $500\sim 600^\circ\text{C}$ である。鍛造の歪速度は好ましくは $1/\text{sec}$ 以上である。鍛造後の冷却速度は、上記（6）で述べた押出し後のそれと同様である。

【0099】（8）最終組織を熱処理で得る場合の熱間押出し、熱間鍛造及び熱処理の条件について（図35）熱間押出しの条件は上記（7）で説明したそれと同様である。熱間鍛造の条件も、鍛造後の冷却速度がタイプに関わらず $400^\circ\text{C}$ 以下になるまで $0.4^\circ\text{C}$ 以上であればよいという点以外は、上記（7）で説明したそれと同様である。熱処理は、「 $\alpha$ +ノーマル $\beta$ タイプ」を作る場合には不要である（つまり、熱間鍛造を上記条件で行えば「 $\alpha$ +ノーマル $\beta$ タイプ」の最終組成が得られる）。熱処理の温度と保持時間については、「 $\alpha+\gamma$ タイプ」は $400\sim 550^\circ\text{C}$ で30秒以上保持、「 $\alpha+\beta+\gamma$ タイプ」は $450\sim 550^\circ\text{C}$ で30秒以上保持、「 $\alpha$ +強化 $\beta$ タイプ」は $475\sim 550^\circ\text{C}$ で30秒以上保持である。熱処理後の冷却速度は、上記（6）で述べた押出し後のそれと同様である。

【0100】以上、本発明にかかる黄銅及びその製造方法について典型的な例を説明したが、その趣旨はあくま

で本発明を説明するための例示であって、本発明の範囲をそれら典型例のみに限定するものではない。本発明の原理は典型的には黄銅に適用されるが、黄銅以外の合金にも適用することができる。

【0101】本発明の産業上の利用の可能性について以下に述べる。本発明に従う $\alpha+\beta+\gamma$ 、 $\alpha+\gamma$ 、 $\alpha$ ＋ノーマル $\beta$ 及び $\alpha$ ＋強化 $\beta$ タイプの黄銅は、バルブや水栓等の水接触部品、衛生陶器金具、各種継手、パイプ、ガス器具、ドアやノブ等の建材、家電製品等の従来から黄銅が用いられていた用途の他に、従来は表面粗度、耐食性、寸法精度等の理由から黄銅以外の材料を用いていた製品にまで適用することができる。本発明に従う黄銅が使用できる水接触部品として、給水栓や給湯器や温水洗浄便座等のための取付金具、給水管、接続管、及びバルブなどが例示的に列挙できる。以下に幾つかの具体例を示す。

【0102】図36は本発明の黄銅を使用した水栓金具の例を示す。一次圧のかかる耐圧の大きい本体21に、二次圧側である耐圧の小さい継手23を介して、スバウト25が接続されている。本体21の最低肉厚は0.2 mm以上であり、継手及びスバウトの最低肉厚は0.1 mm以上である。図37に示した別の例では、水管27と接続されたエルボー管29に本発明の黄銅の鍛造品が使用されている。図38に示す更に別の例では、シャワー用ホース31への接続金具33に本発明に係る黄銅の鍛造品が用いられている。図39に示すさらに別の例では、配管35、37、39間の継ぎ手41に本発明に係る黄銅の鍛造品が用いられている。

【0103】図40、41及び42は、本発明の黄銅を使用した給湯機の部品を示す。図40は給湯機の全体の断面図を示している。図40に示すように、入水管51に接続された減圧弁53と、この減圧弁53からの送水管55に接続された逃がし弁57とに本発明の黄銅が使用されている。具体的には、図41に示す減圧弁53では弁箱61と弁棒63（ハッチングで示した部分）とに、また、図42に示す逃がし弁57では弁箱71（ハッチングで示した部分）に、本発明の黄銅が使用されている。

【0104】本発明に係る黄銅は耐食性及び耐酸性に優れるため、上記のような水接触部品に用いると、水接触部品の経年変化による強度変化が少ない。また、本発明の黄銅は耐食性及び耐酸性に優れるだけでなく強度も大きいので、水接触部品の肉厚を薄くすることができる。具体的には、給水栓のJIS規格では一次圧のかかる接水耐圧金属部には $17.5\text{ kg/cm}^2$ の耐圧性能が要求されている。この耐圧性能に、経時的な腐食による肉厚の減少を加味して、水接触部品の肉厚を決める必要がある。従来、100 mmの円筒形状の水栓金具の最低肉厚は1.0 mm～1.5 mm程度に決定されていた。これに対し、本発明に係る黄銅を用いると、最低肉厚を

0.8 mm～1.2 mm程度にすることができる。

【0105】更に、本発明の黄銅は切削性がよいので切削加工時間が短縮でき、また、熱間延性が高いので鍛造等で短時間に成形できる。更に、鍛造による成形が可能であるから、デザインの自由度も増す。熱間延性が高く、600℃以下での低温で鍛造も可能なことから、鍛造品精度や面精度も向上し酸化皮膜もつかない。

【0106】本発明に従う $\alpha+\beta+\gamma$ 、 $\alpha+\gamma$ 、 $\alpha$ ＋ノーマル $\beta$ 及び $\alpha$ ＋強化 $\beta$ タイプの黄銅の用途は以下に例示列挙するように極めて広く、従来から黄銅が用いられていたもの、従来はステンレススチールのような別の金属が用いられていたもの、および従来は非金属材料が用いられていたものを含む。

【0107】(1)素材、中間品、最終製品および組立体  
板材、管材、棒材、線材および塊材などの各種形状の黄銅素材、中間品、最終製品、それらの組立体、及び他素材材品と結合された複合品。溶接、融接、ろう付け、接着、熱切断、熱加工、鍛造、押出し、引抜き、圧延、せん断、板材成形、ロール成形、転造、スピニング、曲げ加工、矯正加工、高エネルギー速度加工、粉末加工、各種切削加工、および研削加工などの各種加工により造られた黄銅素材、中間品、最終製品、それらの組立体、及び他素材材品と組み合わせられた複合品。金属被膜処理、化成処理、表面硬化処理、非金属被膜処理および塗装などの各種表面処理を施された黄銅素材、中間品、最終製品、それらの組立体、及び他素材材品と組み合わせられた複合品。

【0108】(2) 輸送機器用部品

(2-1)自動車及び二輪車用部品

トランスミッション部品、例えばシンクロギア、軸受けなど。エンジン部品、例えばタイミングギア、プーリー、軸受け、継ぎ手、燃料配管、排気管、ガスケット、噴射ノズル、エンジンブロックなど。ラジエター部品、例えば継ぎ手など。車両ボディー。外装部品、例えばモール、ドアハンドル、ワイパーなど。内装部品、例えばメーター、警報器など。駆動系部品、例えばタイヤエアノズル、車軸、ホイールベースなど。ブレーキ部品、例えば継ぎ手など。操舵部品、例えば油圧継ぎ手、ギアなど。空調機部品、例えば継ぎ手など。サスペンション部品、例えば軸受けなど。油圧ポンプ部品、例えばボディー、弁、ピストンなど。

【0109】(2-2)小型及び大型船舶用部品

エンジン部品、例えばタイミングギア、プーリー、軸受け、継ぎ手、燃料配管、排気管、ガスケット、噴射ノズル、エンジンブロックなど。船体。艦装部品、例えば手すり、モール、ドアハンドル、マストなど。駆動系部品、例えばスクリュー、プロペラ、シャフトなど。計器部品、例えばケーシング、ハンドルなど。操舵部品。空調機部品。油圧ポンプ部品。

【0110】(2-3)鉄道車両用部品



エンジン部品、例えばタイミングギア、プーリー、軸受け、継ぎ手、燃料配管、排気管、ガスケット、噴射ノズル、エンジンブロックなど。モータ部品、例えば、ボディー、軸受け、冷却継ぎ手など。トランスミッション部品、例えばシンクロギア、軸受けなど。ラジエター部品、例えば継ぎ手など。車両ボディー。外装部品、例えばモール、ドアハンドル、ワイパーなど。内装部品、例えばメーター、警報器、手すりなど。駆動系部品、例えばタイヤエアノズル、車軸、ホイールベースなど。ブレーキ部品、例えば継ぎ手など。操舵部品、例えば油圧継ぎ手、ギア、ハンドルなど。空調機部品、例えば継ぎ手など。サスペンション部品、例えば軸受など。油圧ポンプ部品、例えばボディー、弁、ピストンなど。パンタグラフ部品、例えば継ぎ手など。架線部品、例えば継ぎ手など。

(2-4)航空機、宇宙船、エレベータ、遊戯乗り物用部品

【0111】(3)産業機械用部品

(3-1)建設機械用部品

エンジン部品、例えばタイミングギア、プーリー、軸受け、継ぎ手、燃料配管、排気管、ガスケット、噴射ノズル、エンジンブロックなど。モータ部品、例えば、ボディー、軸受け、冷却継ぎ手など。トランスミッション部品、例えばシンクロギア、軸受けなど。ラジエター部品、例えば継ぎ手など。外装部品、例えばモール、ドアハンドル、ワイパーなど。内装部品、例えばメーター、警報器など。ブレーキ部品、例えば継ぎ手など。操舵部品、例えば油圧継ぎ手、ギア、ハンドルなど。空調機部品、例えば継ぎ手など。サスペンション部品、例えば軸受など。油圧ポンプ部品、例えばボディー、弁、ピストンなど。

【0112】(3-2)溶接機用部品

ガス溶接機用部品、例えばトーチなど。アーク溶接機用部品、例えばトーチなど。プラズマ溶接機用部品、例えばトーチなど。

(3-3)金型及びその部品

(3-4)ローラコンベア用部品

(3-5)ベアリング、歯車

(3-6)シンクロリングなどの機械的摺動部品

(3-7)熱交換機用部品

ボイラー部品、例えばボディー、バルブなど。太陽熱温水器部品、例えばボディー、バルブなど。

【0113】(4)楽器用部品

(4-1)鍵盤楽器用部品

ピアノ部品、例えばペダル、継ぎ手など。エレクトーン部品、例えばペダル、継ぎ手など。オルガン部品、例えばペダル、継ぎ手、共鳴パイプなど。

(4-2)管楽器用部品

トランペット部品、例えばボディー、ピストン、レバー、継ぎ手など。トロンボーン部品、例えばボディー、ピストン、レバー、継ぎ手など。チューバ部品、例えば

ボディー、ピストン、レバー、継ぎ手など。クラリネット部品、例えばピストン、レバー、継ぎ手など。ファゴット部品、例えばピストン、レバー、継ぎ手など。

(4-4)打楽器用部品

ドラム部品、例えばホルダー、シンバルなど。太鼓部品、例えばホルダ、ケトルなど。木琴部品、例えば共鳴パイプ、フレームなど。

【0114】(5)電気製品用部品

(5-1)視聴覚機器用部品

10 アンプ、ビデオプレーヤ、カセットプレーヤ、CDプレーヤ及びLDプレーヤの部品、例えば調節つまみ、脚、シャーシ、スピーカコーンなど。

(5-2)気体・液体制御機器用部品

ルーム空調機部品、例えば継ぎ手、冷媒管、弁など。給湯機及び電気温水器部品、例えばケーシング、貯湯容器、ガス配管、ガスノズル、バーナ、減圧弁、逃がし弁、比例弁、電磁弁、ポンプ部品など。ルームヒータ及びルームクーラー部品、例えば気化器、冷媒管、サービスパルプ、フレアナットなど。

20 【0115】(5-3)家庭電化製品用部品

洗濯機部品、例えばケーシング、洗濯槽など。

(5-4)縫い機、編み機用部品

(5-5)遊戯具用部品

パチンコ台部品。スロットマシン部品。

(5-6)屋外電気製品用部品

自動販売機部品、例えばコイン投入口、コインアクセブタなど。

(5-7)電気・電子回路用部品

30 制御基板、プリント配線板、配電盤電極、スイッチ部品、抵抗器部品、電源プラグ部品、電球口金、ランプホルダー部品、放電電極、水浸電極、銅線、電池端子、ケーシング、半田など。

【0116】(6)住宅用品

(6-1)建材

外装用建材、建材取付け部品、壁パネル、鉄筋、鉄骨など。

(6-1)外装品

ドア部品、例えばドアパネル、ノブ、錠、モール、ヒンジなど。門部品、例えば門柱、門扉、モール、ヒンジなど。柵部品、例えば柵ボディー、モールなど。外灯部品、例えばケーシング、笠、支柱など。シャッター。ペランダフェンス。郵便受け。雨どい。雨どい受け金具。屋根。スプリングラダー。フレキシブル管。

【0117】(6-2)内装品

手すり部品、例えば手すりパイプ、継ぎ手など。ドア部品、例えばノブ、錠、モール、ヒンジなど。台所用品、例えばガスバーナ、コンロ天板など。浴室品、例えば配水口の目皿、排水栓、排水栓の玉鎖、シャワーハンガー、散水板など。洗面所用品、例えばカウンター固定金具、タオルバーなど。居間用品、例えばシャンデリア部

品、照明部品、装飾置物など。トイレ用品、例えばトイレブースの外壁パネルなど。家具部品、例えば椅子脚、テーブル脚、テーブル天板、ヒンジ、取っ手、レール、棚の調節ネジなど。

### (6-3) 神社仏閣用品

手すり部品、例えば手すりパイプ、継ぎ手など。仏壇部品、例えば仏像、モール、燭台、鐘など。

### 【0118】(7)精密機械用部品

#### (7-1)光学機器及び測定・計測機器用部品

カメラ、望遠鏡、顕微鏡及び電子顕微鏡の部品、例えば 10  
ボディー、マウント、レンズケースなど。

#### (7-2)時計用部品

腕時計、掛け時計及び置き時計の部品、例えばボディー、針、モール、ギア、振り子など。

### 【0119】(8)筆記具、事務用品

筆記具、例えばボールペン、シャープペンシルなど。ハサミ、カッター、バインダ、ペーパークリップ、画鋸、スケール、定規、キャビネット、テンプレート、マグネット、書類トレイ、電話台部品、ブックエンド、穿孔機 20  
部品、ステーブラー部品、鉛筆削り機部品、キャビネットなど。

### 【0120】(9)給排水配管、バルブ及び水栓用品

排水プラグ、硬質塩化ビニル管用継ぎ手、排水溝、エルボ管、継ぎ手、フレキシブル継ぎ手用ベローズ、給排水コック、バルブ、便器用接続フランジ、ステム、スピンドル、ボール弁、ボール、シートリング、パッキンナット、KCPジョイント、ヘッダー、分岐栓、フレキシブルホース、ホースニップル、水栓ボディー、水栓付属金具、バルブボディー、ボールタップ、止水栓、単機能水栓、サーモスタット付水栓、2バルブ壁付け水栓、2バルブ台付け水栓、スパウト、UBエルボ、ミキシングバルブなど。

### 【0121】(10)装飾品、服飾品

ピアス、ペンダント、指輪、ブローチ、ネームプレート、タイピン、タイバー、プレスレット、鞆金具、靴金具、衣裳金具、ボタン、ファスナー部品、ホック、ベルト金具などの装飾品及び服飾品部品。

### (11)スポーツ用品、武器

ゴルフクラブ部品、例えばシャフト、ヘッド、トゥ、ヒール、ソールなど。ダンベル、バーベル、ヨットのフレーム、トランボリンのフレーム、スターティングブロック、剣道の面、スケートブレード、スキーエッジ、スキービンディング、ダイビング部品、スポーツジム機器、自転車チェーン、テント固定具、拳銃部品、ライフル銃部品、火縄銃部品、刀剣部品、銃弾など。

### 【0122】(12)缶、容器

食物、飲料、燃料、塗料、粉、液、ガスなどを入れる缶及び容器。

### (13)医療器具

ベッドのフレーム、メス、内視鏡部品、歯科器具部品、 50

診察器具部品、手術器具部品、治療器具部品など。

### (14)工具、農具、土木具

ペンチ、ハンマー、物差し、錐、やすり、鋸、釘、のみ、かんな、ドリル、固定具、締めつけ具、砥石台、ネジ、ボルト、ナット、ビス、鋏、斧、スコップなど。

### 【0123】(15)食器、日常生活用品

鍋、釜、包丁、フライパン、おたま、スプーン、フォーク、ナイフ、缶切り、コルク抜き、フライ返し、てんぷら箸、ホットプレート、水切り籠、たわし、屑入れ、塵埃用籠、手桶、洗面器、じょうろなど。

### (16)雑貨、園芸具、小物

カップ、レプリカ、ライター、燭台、キャラクターズグッズ、メダル、ベル、ヘアピン、ホットカーラー、灰皿、花瓶、キー、コイン、釣り具、ルアー、眼鏡フレーム、つめ切り、パチンコ玉、虫籠、傘、剣山、針、剪定ハサミ、園芸用支柱、園芸用フレーム、園芸用棚、花入れ、指抜き、灯籠、金庫、キャスターなど。

### 【0124】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、高速な外力に対して高い延性をもった金属材料を提供することができる。特に、高速な外力に対しての延性と、良好な耐食性及び良好な切削性をもち、延性、強度、切削性及び耐食性のような種々の特性に優れた黄銅及びその製造方法、黄銅製品を提供することができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】黄銅の3種類の結晶相、純Cu、純Zn、及び純Snの特性を表した表である。

【図2】本発明の黄銅の種々の実施例と従来の黄銅の幾つかの例について、組成、結晶組織及び諸特性を表した表である。

【図3】本発明の黄銅の種々の実施例と従来の黄銅の幾つかの例について、組成、結晶組織及び諸特性を表した表である。

【図4】本発明の黄銅の種々の実施例と従来の黄銅の幾つかの例について、組成、結晶組織及び諸特性を表した表である。

【図5】黄銅製品の製造工程の一例を示すフローチャートである。

【図6】本発明の黄銅の製造方法の2つの実施例と従来の製造方法の一例について、鑄造及び熱間押出しの条件を表した表である。

【図7】本発明の黄銅の製造方法の2つの実施例と従来の製造方法の一例について、熱間鍛造の条件と製品の結晶組織とを表した表を示す。

【図8】再結晶温度域での延性（歪率と歪速度）試験の結果を示すグラフである。

【図9】切削性試験の結果を表した表である。

【図10】切削性試験の方法を説明した斜視図である。

【図11】耐エロージョン腐食性試験の結果を示すグラ

フである。

【図12】耐エロージョン腐食性試験の方法を説明する図である。

【図13】耐応力腐食割れ性試験の方法を説明する図である。

【図14】耐応力腐食割れ性試験の結果を表した表である。

【図15】「 $\alpha$ +強化 $\beta$ タイプ」の黄銅に関連する幾つかの試料の組成と耐食性試験の結果とを表した表である。

【図16】 $\beta$ 相中のSn濃度と400℃までの冷却時間との関係を示すグラフである。

【図17】本発明の「 $\alpha$ +強化 $\beta$ タイプ」の黄銅に対する熱処理の効果を表した表である。

【図18】(A)は、本発明の「 $\alpha$ + $\gamma$ タイプ」の黄銅の一実施例の結晶組織を示す顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図である。

【図19】(A)は、本発明の「 $\alpha$ + $\beta$ + $\gamma$ タイプ」の黄銅の一実施例の結晶組織を示す顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図である。

【図20】本発明の「 $\alpha$ + $\gamma$ タイプ」及び「 $\alpha$ + $\beta$ + $\gamma$ タイプ」の黄銅に関連する幾つかの試料の組成及び耐食性試験結果を表した表である。

【図21】本発明の「 $\alpha$ + $\gamma$ タイプ」又は「 $\alpha$ + $\beta$ + $\gamma$ タイプ」の黄銅を用いた水接触部品の製造工程の一例を示すフローチャートである。

【図22】従来の黄銅を用いた水接触部品の製造工程の一例を示すフローチャートである。

【図23】本発明の「 $\alpha$ + $\gamma$ タイプ」及び「 $\alpha$ + $\beta$ + $\gamma$ タイプ」の黄銅に対する熱処理の効果を表した表である。

【図24】(A)は、鑄造後の冷却速度を19K/secとして鑄造した鍛造用黄銅素材の結晶組織を示す顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図である。

【図25】(A)は、図24(A)の一部を拡大した顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図である。

【図26】(A)は鑄造後の冷却速度を1.3K/secとして鑄造した鍛造用黄銅素材の結晶組織を示す顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図である。

【図27】(A)は、図26(A)の一部を拡大した顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図である。

【図28】(A)は、Snを1.9wt%含んだ黄銅素材を熱間押出し、押出し後に30K/secで冷却して作った鍛造用黄銅ビレットの結晶組織を示す顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図

である。

【図29】(A)は、図28(A)に示した黄銅ビレットを熱間鍛造し、鍛造後に20K/secで冷却して作った黄銅鍛造物の結晶組織を示す顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図である。

【図30】(A)は、Snを2.3wt%含んだ黄銅素材を熱間押出し、押出し後に30K/secで冷却して作った鍛造用黄銅ビレットの結晶組織を示す顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図である。

【図31】(A)は、図30(A)に示す黄銅ビレットを熱間鍛造し、鍛造後に20K/secで冷却して作った黄銅鍛造品の結晶組織を示す顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図である。

【図32】本発明の黄銅の結晶組織と組成について、好ましい条件を表した表である。

【図33】本発明の黄銅を最終的に熱間押出して製造するときの、鑄造と熱間押出しの好ましい条件を表した表である。

【図34】本発明の黄銅を最終的に熱間鍛造で製造するときの、熱間押出しと熱間鍛造の好ましい条件を表した表である。

【図35】本発明の黄銅を最終的に熱処理で製造するときの、熱間押出し、熱間鍛造及び熱処理の好ましい条件を表した表である。

【図36】本発明の黄銅を適用した水栓の一例を示す斜視図である。

【図37】本発明の黄銅を適用した水管の一例を示す断面図である。

【図38】本発明の黄銅を適用した水管の別の例を示す断面図である。

【図39】本発明の黄銅を適用した水管の更に別の例を示す断面図である。

【図40】本発明の黄銅を使用した減圧弁と逃がし弁とをもつ給湯機の例を示す図である。

【図41】図40の給湯機の減圧弁を示す図である。

【図42】図40の給湯機の逃がし弁を示す図である。

【符号の説明】

21 水栓金具本体	23 継手
25 スバウト	27 水管
29 エルボー管	31 シャワー用ホース
33 接続金具	35、37、3
9 配管	
41 継手	51 入水管
53 減圧弁	55 送水管
57 逃がし弁	61 弁箱
63 弁棒	71 弁棒

フである。

【図12】耐エロージョン腐食性試験の方法を説明する図である。

【図13】耐応力腐食割れ性試験の方法を説明する図である。

【図14】耐応力腐食割れ性試験の結果を表した表である。

【図15】「 $\alpha$ +強化 $\beta$ タイプ」の黄銅に関連する幾つかの試料の組成と耐食性試験の結果とを表した表である。

【図16】 $\beta$ 相中のSn濃度と400℃までの冷却時間との関係を示すグラフである。

【図17】本発明の「 $\alpha$ +強化 $\beta$ タイプ」の黄銅に対する熱処理の効果を表した表である。

【図18】(A)は、本発明の「 $\alpha$ + $\gamma$ タイプ」の黄銅の一実施例の結晶組織を示す顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図である。

【図19】(A)は、本発明の「 $\alpha$ + $\beta$ + $\gamma$ タイプ」の黄銅の一実施例の結晶組織を示す顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図である。

【図20】本発明の「 $\alpha$ + $\gamma$ タイプ」及び「 $\alpha$ + $\beta$ + $\gamma$ タイプ」の黄銅に関連する幾つかの試料の組成及び耐食性試験結果を表した表である。

【図21】本発明の「 $\alpha$ + $\gamma$ タイプ」又は「 $\alpha$ + $\beta$ + $\gamma$ タイプ」の黄銅を用いた水接触部品の製造工程の一例を示すフローチャートである。

【図22】従来の黄銅を用いた水接触部品の製造工程の一例を示すフローチャートである。

【図23】本発明の「 $\alpha$ + $\gamma$ タイプ」及び「 $\alpha$ + $\beta$ + $\gamma$ タイプ」の黄銅に対する熱処理の効果を表した表である。

【図24】(A)は、鑄造後の冷却速度を19K/secとして鑄造した鍛造用黄銅素材の結晶組織を示す顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図である。

【図25】(A)は、図24(A)の一部を拡大した顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図である。

【図26】(A)は鑄造後の冷却速度を1.3K/secとして鑄造した鍛造用黄銅素材の結晶組織を示す顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図である。

【図27】(A)は、図26(A)の一部を拡大した顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図である。

【図28】(A)は、Snを1.9wt%含んだ黄銅素材を熱間押出し、押出し後に30K/secで冷却して作った鍛造用黄銅ビレットの結晶組織を示す顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図

である。

【図29】(A)は、図28(A)に示した黄銅ビレットを熱間鍛造し、鍛造後に20K/secで冷却して作った黄銅鍛造物の結晶組織を示す顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図である。

【図30】(A)は、Snを2.3wt%含んだ黄銅素材を熱間押出し、押出し後に30K/secで冷却して作った鍛造用黄銅ビレットの結晶組織を示す顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図である。

【図31】(A)は、図30(A)に示す黄銅ビレットを熱間鍛造し、鍛造後に20K/secで冷却して作った黄銅鍛造品の結晶組織を示す顕微鏡写真であり、(B)は、(A)に基づいて作成した模式図である。

【図32】本発明の黄銅の結晶組織と組成について、好ましい条件を表した表である。

【図33】本発明の黄銅を最終的に熱間押出して製造するときの、鑄造と熱間押出しの好ましい条件を表した表である。

【図34】本発明の黄銅を最終的に熱間鍛造で製造するときの、熱間押出しと熱間鍛造の好ましい条件を表した表である。

【図35】本発明の黄銅を最終的に熱処理で製造するときの、熱間押出し、熱間鍛造及び熱処理の好ましい条件を表した表である。

【図36】本発明の黄銅を適用した水栓の一例を示す斜視図である。

【図37】本発明の黄銅を適用した水管の一例を示す断面図である。

【図38】本発明の黄銅を適用した水管の別の例を示す断面図である。

【図39】本発明の黄銅を適用した水管の更に別の例を示す断面図である。

【図40】本発明の黄銅を使用した減圧弁と逃がし弁をもつ給湯機の例を示す図である。

【図41】図40の給湯機の減圧弁を示す図である。

【図42】図40の給湯機の逃がし弁を示す図である。

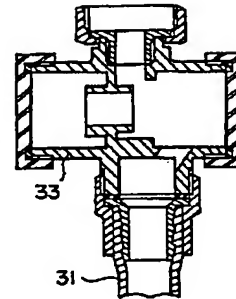
【符号の説明】

21 水栓金具本体	23 継手
25 スパウト	27 水管
29 エルボー管	31 シャワー
用ホース	
33 接続金具	35、37、3
9 配管	
41 継手	51 入水管
53 減圧弁	55 送水管
57 逃がし弁	61 弁箱
63 弁棒	71 弁箱

【図1】

	耐食性	耐力	鍛造性 (熱間)	鍛造性 (冷間)	切削性	常温延性	備考
$\alpha$ 相	○	△	△	⊖	×	⊕	Cuによく似た物性を持つ
$\beta$ 相	×	○	⊕	×	⊕	△	Znによく似た物性を持つ
$\beta$ 相+Sn	○ 原理的に向上	⊕ 約30%向上	⊕	×	⊕	△	
$\gamma$ 相	⊕	⊕	○	×	○	×	
純Cu	良好	×	△	⊖	×	⊕	
純Zn	劣る	○	×	×	⊕	△	
純Sn	良好	○	×	×	○	×	

【図38】



【図2】

	热处理条件		組成								
	温度 (°C)	冷却 方法	Cu (%)	Pb (%)	Fe (%)	Sn (%)	P (%)	Ni (%)	Sb (%)	Zn (%)	Zn当量 (%)
比較例1	500	空冷	61.3	2.0	—	0.3	0.08	0.05	0.03	36.2	38.50
比較例2	500	空冷	60.8	2.4	0.2	0.5	0.10	—	—	36.0	39.00
実施例1	500	空冷	62.9	1.5	—	1.0	0.05	0.05	0.03	34.5	37.80
実施例2	500	空冷	61.3	2.0	—	1.0	0.08	0.05	0.03	35.5	39.20
実施例3	500	空冷	60.8	2.4	0.2	1.5	0.10	—	—	35.0	40.00
実施例4	500	空冷	59.6	1.8	0.1	3.0	0.05	—	—	35.5	42.10
実施例5	500	空冷	60.8	2.0	0.1	5.0	0.05	—	—	32.1	44.00
比較例3	600	空冷	61.8	2.2	0.4	1.0	—	—	—	34.6	39.20
実施例6	600	空冷	60.0	2.0	0.3	1.5	—	—	—	35.2	41.50
実施例7	600	空冷	60.0	2.0	0.3	2.0	—	—	—	35.7	42.00
実施例8	800	空冷	59.0	2.0	0.3	1.5	—	—	—	37.2	42.50
実施例9	600	空冷	59.0	2.0	0.3	2.0	—	—	—	36.7	43.00
実施例10	600	空冷	58.0	2.0	0.3	2.0	—	—	—	37.7	44.00
実施例11	600	空冷	59.0	2.0	0.3	2.5	—	—	—	35.2	43.50
実施例12	600	空冷	59.0	2.0	0.3	3.0	—	—	—	35.7	44.00
比較例4	550	空冷	59.0	2.8	0.2	0.5	—	—	—	37.5	41.50
実施例13	550	空冷	58.4	3.0	0.2	0.2	—	—	—	38.2	41.80
実施例14	550	空冷	58.1	3.0	0.2	0.3	—	—	—	38.5	42.10
実施例15	550	空冷	58.2	3.2	0.2	0.3	—	—	—	38.1	42.00
比較例5	600	水冷	58.9	2.0	—	0.4	0.08	0.05	0.03	38.5	41.50
実施例16	600	水冷	60.6	1.5	—	0.8	0.05	0.05	0.03	37.0	40.10
実施例17	600	水冷	59.3	2.0	—	1.5	0.08	0.05	0.03	37.8	42.00
実施例18	600	水冷	59.3	2.4	0.2	2.0	0.10	—	—	36.0	42.60
実施例19	600	水冷	62.2	1.8	0.2	3.8	0.05	—	—	32.0	41.60

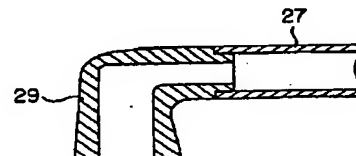
【図3】

	$\gamma$ 相		$\beta$ 相		粒径 ( $\mu$ m)	$\alpha$ 相		粒径 ( $\mu$ m)
	面積 占有率 (%)	Sn濃度 (%)	面積 占有率 (%)	Sn濃度 (%)		面積 占有率 (%)	Sn濃度 (%)	
比較例1	1.0	11.0				98.0	0.19	20.1
比較例2	2.0	13.0				97.0	0.25	21.5
実施例1	3.2	14.5				95.8	0.56	14.5
実施例2	3.5	14.0				95.5	0.53	14.3
実施例3	7.0	14.0				92.0	0.57	14.4
実施例4	13.0	15.8				85.0	1.10	9.5
実施例5	21.0	18.0				78.0	1.56	9.3
比較例3	2	10	2	1.70	4	95.0	0.90	30.0
実施例6	4.5	11.6	12	2.05	8	82.5	0.68	10.0
実施例7	9	11.3	13	2.01	6	77.0	0.75	9.8
実施例8	5	10.9	16	2.13	8	78.0	0.72	9.5
実施例9	10	11.0	10	2.14	6	79.0	0.74	9.7
実施例10	10	9.8	24	1.87	10	65.0	0.70	8.9
実施例11	15	11.0	8	1.80	6	76.0	0.86	9.2
実施例12	18	13.4	4	1.80	4	79.0	1.10	9.5
比較例4	—	17.0				82.0	0.5	19.0
実施例13	—	25.6				73.4	0.2	7.6
実施例14	—	23.1				75.9	0.3	10.1
実施例15	—	25.2				73.8	0.3	5.7
比較例5		19.0	1.30			80.0	0.19	22.0
実施例16		23.0	2.50			76.0	0.30	9.5
実施例17		25.0	3.10			74.0	0.98	9.7
実施例18		29.0	3.50			70.0	1.41	10.5
実施例19		38.0	7.10			61.0	1.81	10.2

【図6】

	見掛け上の Zn含有量	鋳造時の 凝固速度	鋳造後の 冷却速度	押出し温度	押出し後の冷却
本発明 方法1	41.5~46.0	$5 \times 10 \sim 10^5$ K/sec	400°C以下まで 5K/sec以上	480~550°C	空冷 0.4K/sec以上
本発明 方法2	38.0~43.5	$5 \times 10 \sim 10^5$ K/sec	400°C以下まで 5K/sec以上	550~625°C	空冷 0.4K/sec以上
従来方法	39.0~43.0	$3 \times 10$ K/sec	400°C以下まで 0.5K/sec以上	650~750°C	空冷 0.3K/sec以下

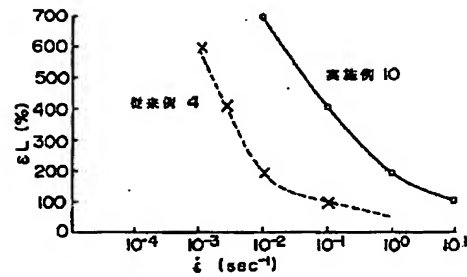
【図37】



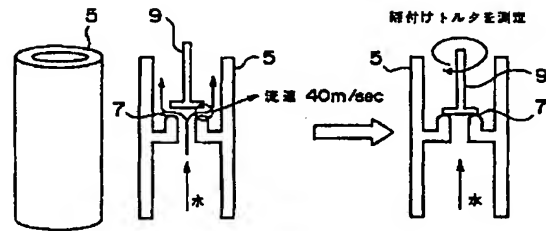
【図4】

	耐力 $\sigma_{0.2}$ (N/mm <sup>2</sup> )	冷間 延性 (%)	硬度 (HV)	熱間 延性	切削 抵抗 指数	耐食性	高エロージョン 腐食性	耐SCC性
比較例1	265	×	35.2	91	○	×	×	×
比較例2	273	×	34.8	93	○	×	×	×
実施例1	308	○	25.3	102	×	×	○	○
実施例2	314	○	23.8	105	○	×	○	○
実施例3	325	○	21.7	112	○	○	○	○
実施例4	365	○	18.7	113	○	○	○	○
実施例5	378	○	13.2	150	○	○	○	○
比較例3	281	×	36.8	93	○	×	×	×
実施例6	330	○	16.9	122	○	○	○	○
実施例7	352	○	17.0	133	○	○	○	○
実施例8	356	○	13.4	126	○	○	○	○
実施例9	352	○	13.0	133	○	○	○	○
実施例10	372	○	11.5	147	○	○	○	○
実施例11	350	○	12.3	142	○	○	○	○
実施例12	382	○	10.4	142	○	○	○	○
比較例4	183	×	22.0	115	○	×	×	×
実施例13	369	○	21.0	143	○	○	×	○
実施例14	342	○	27.0	125	○	○	×	○
実施例15	366	○	22.6	155	○	○	×	○
比較例5	250	×	21.0	95	○	○	×	×
実施例16	355	○	25.2	120	○	○	○	○
実施例17	372	○	21.6	121	○	○	○	○
実施例18	358	○	20.8	124	○	○	○	○
実施例19	380	○	18.2	130	○	○	○	○

【図8】



【図12】

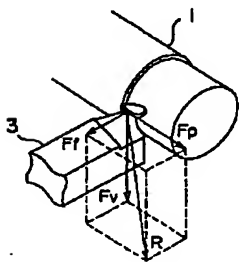


【図21】

【図7】

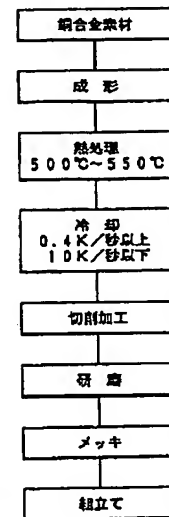
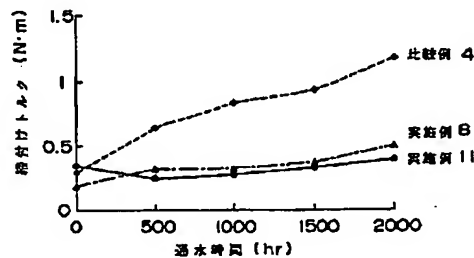
	粒 径	鍛造時の $\beta$ 相比率	鍛造温度	鍛造温度域での 変率と変速度	耐力 $\sigma_{0.2}$	鍛 造 後		
						$\alpha$ 相比率	$\beta$ 相比率	$\gamma$ 相比率
本発明 方法1	10 $\mu$ m	50~80%	480~550℃	200% $i = 10^8 \text{ sec}^{-1}$	350N/mm <sup>2</sup>	20~60%	80~10%	0~30%
本発明 方法2	15 $\mu$ m	30~60%	550~625℃	100% $i = 10^8 \text{ sec}^{-1}$	300N/mm <sup>2</sup>	30~70%	70~0%	0~30%
従来方法	>20 $\mu$ m	60~80%	650~750℃	60% $i = 3 \times 10^{-1} \text{ sec}^{-1}$	100N/mm <sup>2</sup>	20~70%	80~30%	0

【図10】

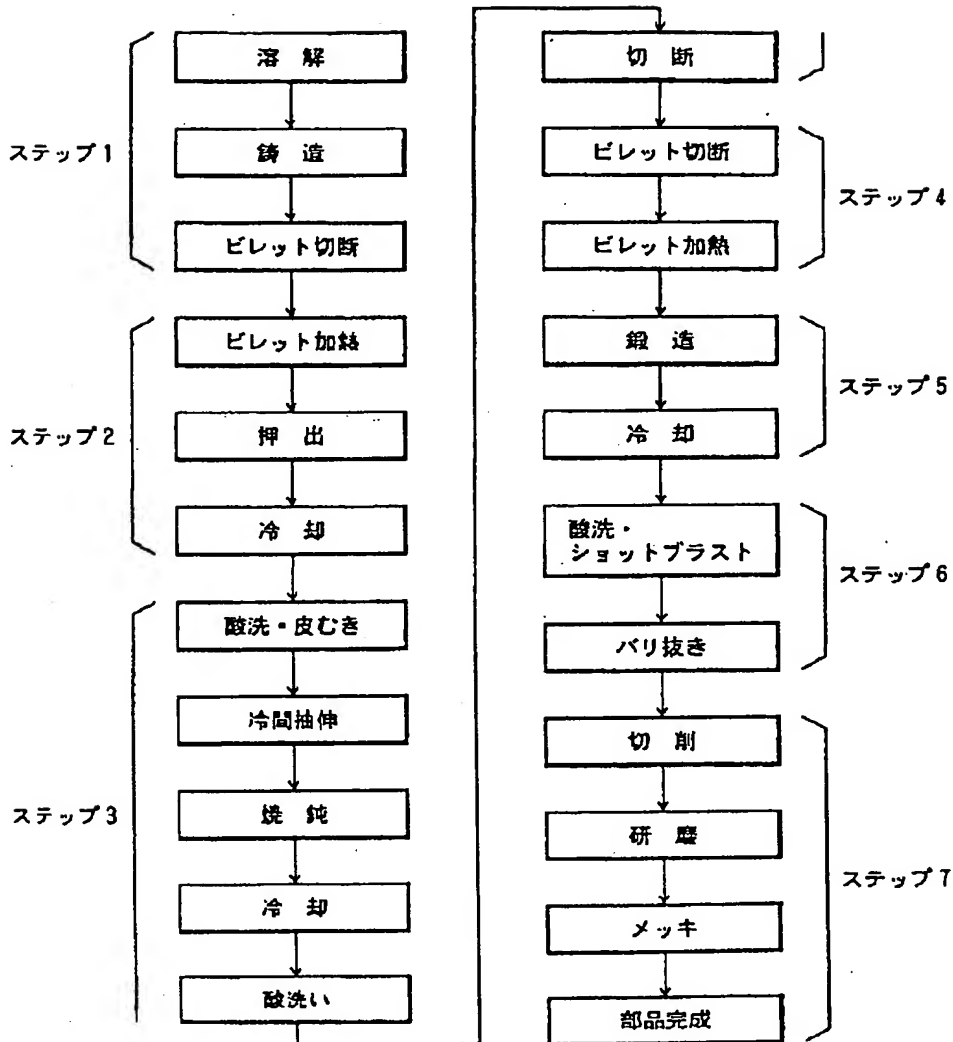


Fv - 主分力  
Ff - 送り分力  
Fp - 背分力  
R - 合力

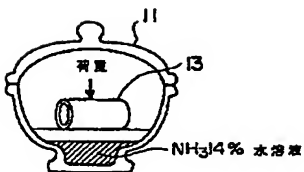
【図11】



【図5】



【図13】



【図14】

主応力 ( $\text{N/mm}^2$ )	38	81	121	155	189	223	258	292	327	355
実施例11	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
実施例8	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
実施例15	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
比較例4	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×

○: 割れなし

×: 割れあり



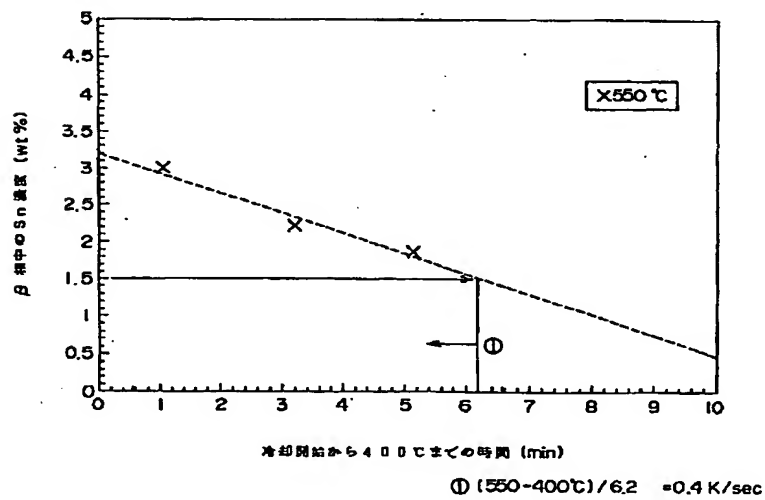
【図9】

試 料	切削速度	切削速度(単位:μm)	切削抵抗係数
		主 分 力	C3604の主分力 各試料の主分力×100
比較例 5	100m/min	32.16	79.7
	400	32.37	79.8
実施例 8	100	28.28	90.6
	400	27.57	93.7
実施例 10	100	28.77	89.1
	400	28.64	90.2
実施例 11	100	29.22	87.7
	400	28.76	89.8
快削黄銅棒 (C3604)	100	25.83	100
	400	25.83	100
α 単相 (Cu/Zn=65/35)	100	72.81	35.2
	400	70.57	36.0

【図15】

No.	組 成 (wt%)								見掛け上の Zn含有量 (wt%)	β相中の Sn濃度 (wt%)	耐 食 性	
	Cu	Pb	Fe	Sn	P	Ni	Sb	Zn			J B M A試験最大脱 亜鉛腐食深さ(μm)	判 定
1	61.3	2.0	—	1.0	0.08	0.05	0.03	35.5	39.2	1.3	120	×
2	60.8	2.4	0.2	1.5	0.10	—	—	35.0	40.0	1.4	100	×
3	61.3	2.0	—	1.0	0.08	0.05	0.03	35.5	39.2	1.7	29	○
4	60.8	2.4	0.2	1.5	0.10	—	—	35.0	40.0	2.2	37	○
5	60.8	2.4	0.2	1.5	0.10	—	—	35.0	40.0	3.3	20	○
6	59.6	1.8	0.1	3.0	0.05	—	—	35.5	42.1	4.0	10	○
7	62.0	1.5	—	0.5	0.05	0.05	0.03	35.0	37.3	1.5	55	○

【図16】

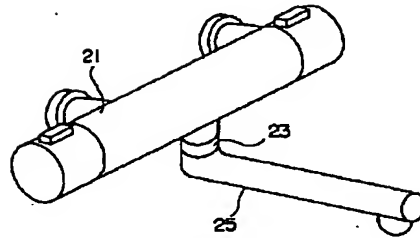


【図17】

熱処理		$\beta$ 相中のSn濃度 (wt%)	$\beta$ 相の面積占有比率 (%)
物厚度	保持時間		
475℃	30秒	1.6	40
	1分	1.9	40
	8分	2.3	35
	15分	2.5	30
	30分	2.5	25
500℃	30秒	1.6	40
	1分	2.1	35
	8分	3.2	25
	15分	3.4	20
	30分	3.6	15
525℃	30秒	1.7	40
	1分	2.1	35
	8分	3.2	25
	15分	3.5	20
	30分	3.8	15
550℃	30秒	1.7	35
	1分	2.2	30
	8分	3.2	20
	15分	3.3	15
	30分	3.6	10

(冷却速度: 400℃まで5~1000K/sec)

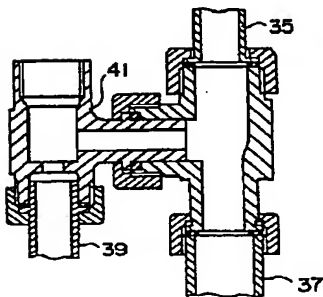
【図36】



【図20】

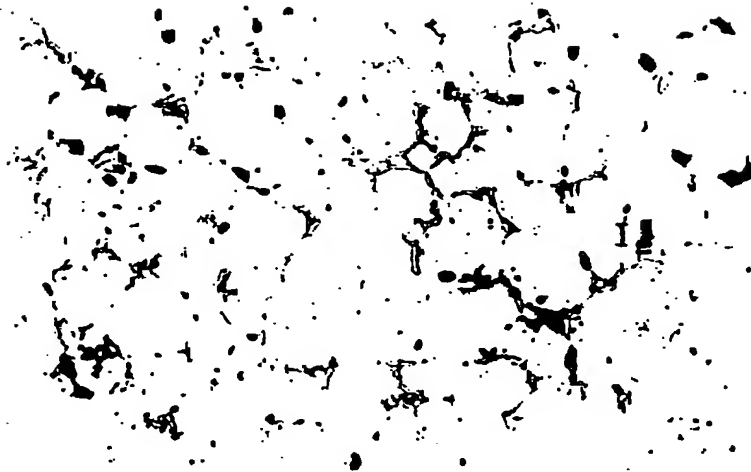
No.	組 成 (wt%)								見掛け上の Zn含有量 (wt%)	$\gamma$ 相の面積 占有比率 (%)	耐 食 性		$\gamma$ 相中の Sn濃度 (wt%)
	Cu	Pb	Fe	Sn	P	Ni	Sb	Zn			JISMA試験最大脱 亜鉛腐食深さ( $\mu$ m)	判 定	
1	61.3	2.0	—	1.0	0.08	0.05	0.03	35.5	39.2	0.4	120	×	11.4
2	60.8	2.4	0.2	1.5	0.10	—	—	35.0	40.0	1.8	100	×	10.5
3	61.3	2.0	—	1.0	0.08	0.05	0.03	35.5	39.2	3.3	50	○	12.3
4	60.8	2.4	0.2	1.5	0.10	—	—	35.0	40.0	4.2	37	○	11.8
5	60.8	2.4	0.2	1.5	0.10	—	—	35.0	40.0	9.9	20	○	9.5
6	58.0	2.4	0.3	3.0	0.05	—	—	36.3	45.0	20.0	10	○	8.9
7	62.9	1.5	—	0.9	0.05	0.05	0.03	34.2	37.3	3.0	55	○	15.6

【図39】

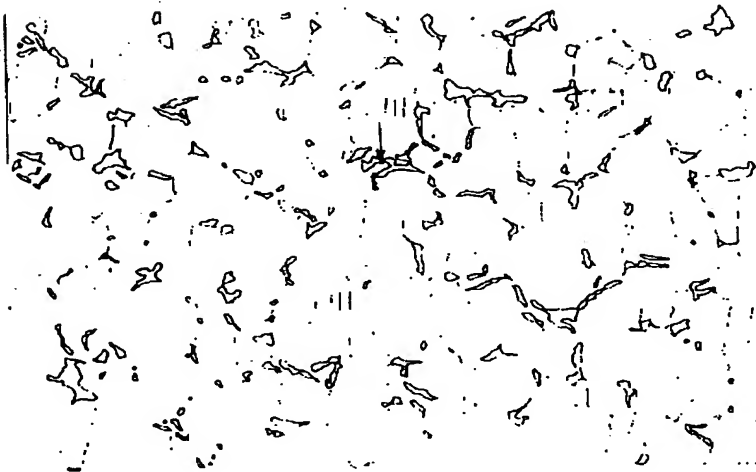


【図18】

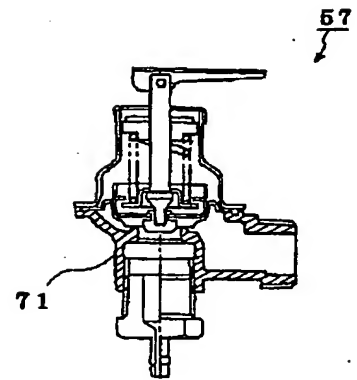
(A)



(B)

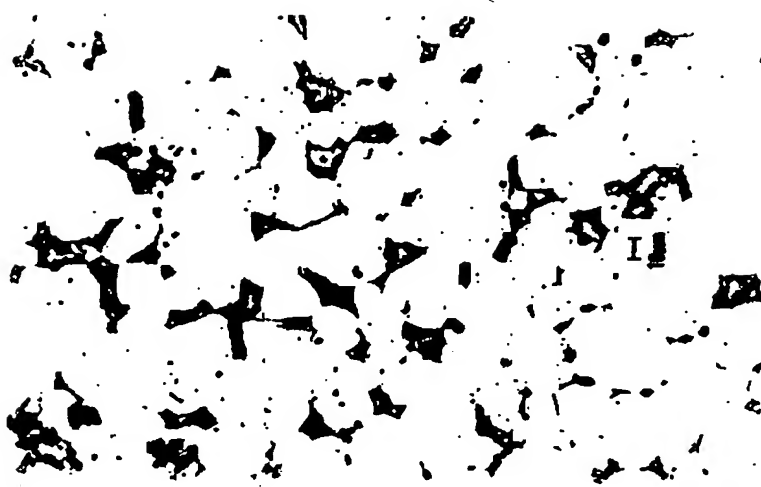


【図42】

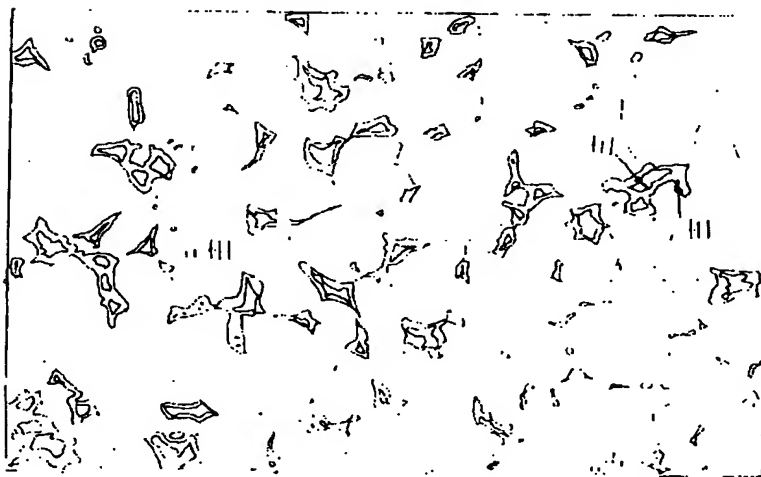


【図19】

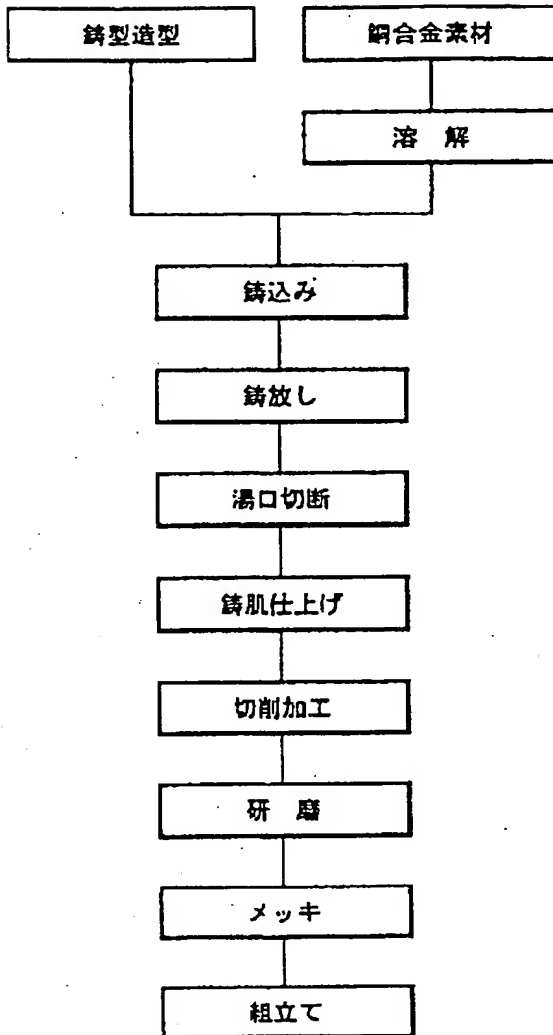
(A)



(B)



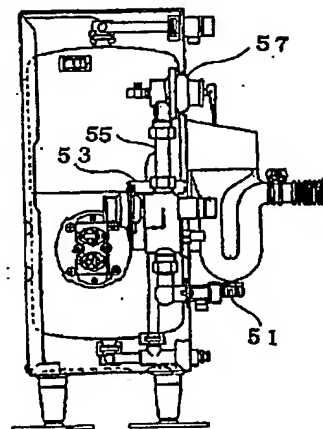
【図22】



【図23】

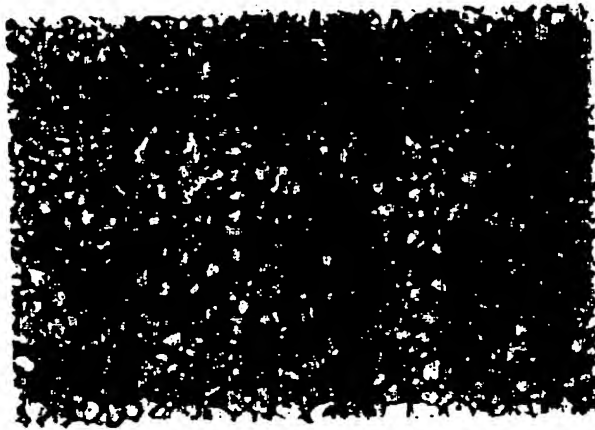
熱処理		r相の面積占有比率 (%)	r相中のSn濃度 (wt%)
熱温度	保持時間		
400℃	30秒	8	10.7
	1分	12	5.8
	15分	15	5.1
	60分	20	3.0
425℃	30秒	10	6.8
	1分	12	5.7
	15分	15	4.9
	60分	20	3.1
450℃	30秒	10	9.7
	1分	12	9.1
	15分	15	8.2
	60分	15	8.5
475℃	30秒	8	10.3
	1分	8	10.5
	15分	8	11.3
	60分	10	7.0
500℃	30秒	3	12.2
	1分	3	12.4
	15分	3	12.3
	60分	5	13.0
550℃	30秒	2	13.1
	1分	2	12.8
	15分	2	13.0
	60分	1	10.5

【図40】



【図24】

(A)



(B)



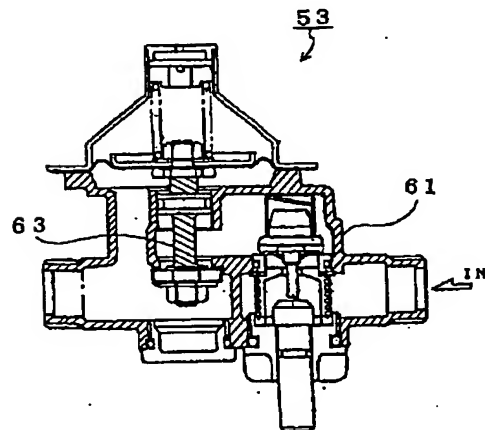
50μm

【図32】

タイプ	常温での最終の結晶組織	熱間加工時の結晶組織	組成	
			見掛け上のZn含有量	Sn
α +	α相比率: 97~100%(95~10) γ相比率: 3~30%(5~30) α相の粒径: 15μm以下 (10μm以下) γ相の短径: 8μm以下 (5μm以下) γ相中のSn: 8wt%以上	α+β 2相 β相比率: 30~80% 粒径: 15μm以下 (10μm以下)	37~46wt% (38~46)	0.9~7wt%
α +	β相比率: 3~30% γ相比率: 3~30% α相) 粒径: 15μm以下 (10μm以下) β相) 短径: 8μm以下 (5μm以下) α相比率: 40~94% γ相の短径: 8μm以下 (5μm以下) γ相中のSn: 8wt%以上			
α +	β相比率: 20%以上 (25%以上) α相) 粒径: 15μm以下 (10μm以下) β相)			
α +	β相比率: 15%以上 (20%以上) α相) 粒径: 15μm以下 (10μm以下) β相) 短径: 8μm以下 (5μm以下) β相中のSn: 1.5wt%以上		37~44wt% (38~44)	0.5~7wt%

\* ( ) 内は好ましい値

【図41】

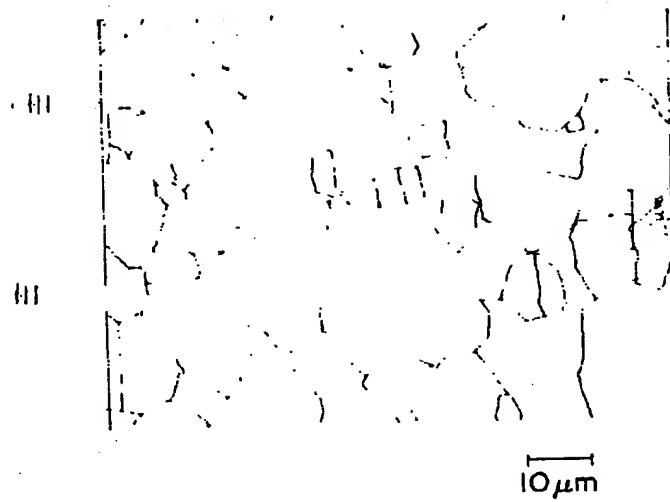


【図25】

(A)



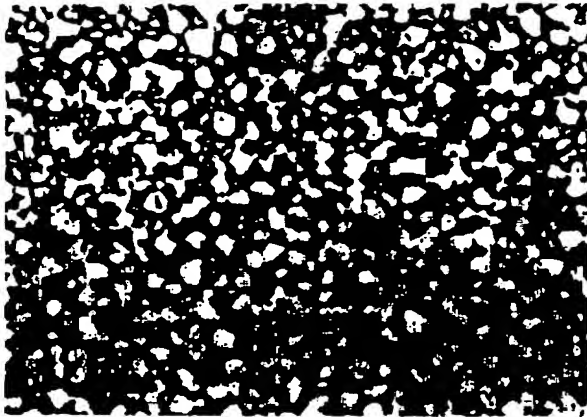
(B)





【図26】

(A)



(B)



50μm

【図34】

タイプ	製法		
	② 最終組織を熱処理で得る場合		
	熱間押し出し	鍛造	
$\alpha + \gamma$			・冷却速度 400℃まで0.4~5K/sec
$\alpha + \beta + \gamma$	・温度 480~550℃ (600℃以下) ・断面減少率 90%以上 (95%以上)	・温度 480~750℃	・冷却速度 400℃まで0.4~10K/sec
$\alpha + \text{ノーマル}\beta$	・冷却速度 400℃まで 0.4K/sec以上		・冷却速度 400℃まで0.4K/sec以上
$\alpha + \text{強化}\beta$			・冷却速度 400℃まで5~1000K/sec

【図35】

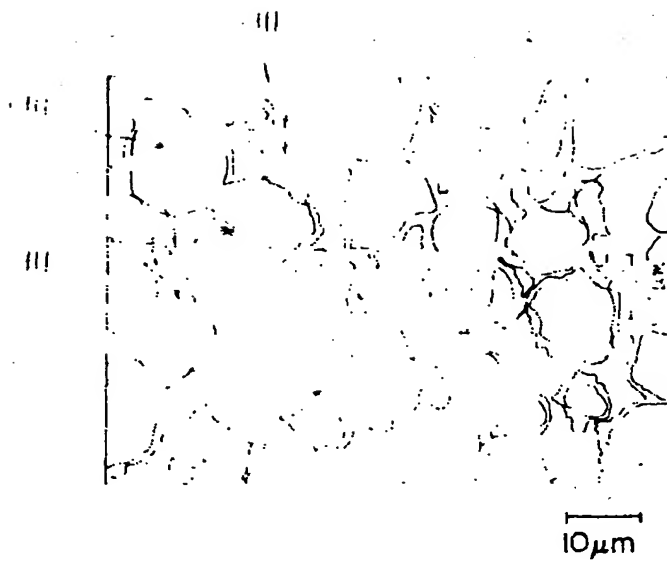
タイプ	製法		
	③ 最終組織を熱処理で得る場合		
	熱間押し出し	鍛造	熱処理
$\alpha + \gamma$			・400~550℃, 30秒以上 ・冷却速度 400℃まで0.4~5K/sec
$\alpha + \beta + \gamma$	・温度 480~550℃ (600℃以下) ・断面減少率 90%以上 (95%以上)	・温度 480~750℃ ・冷却速度 0.4K/sec以上	・450~550℃, 30秒以上 ・冷却速度 400℃まで0.4~10K/sec
$\alpha + \text{ノーマル}\beta$	・冷却速度 400℃まで 0.4K/sec以上		不 要
$\alpha + \text{強化}\beta$			・475~550℃, 30秒以上 ・冷却速度 400℃まで5~1000K/sec

【図27】

(A)

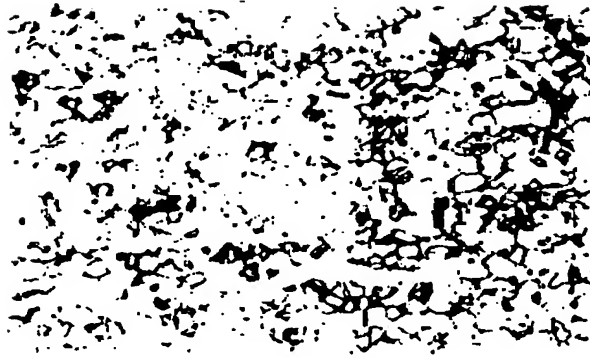


(B)

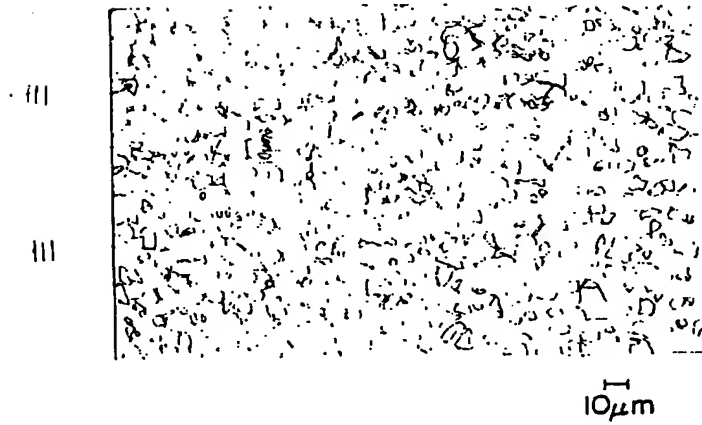


【図28】

(A)



(B)

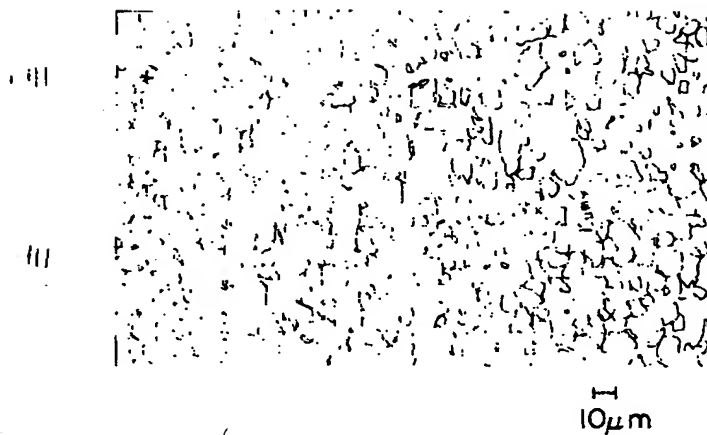


【図29】

(A)



(B)

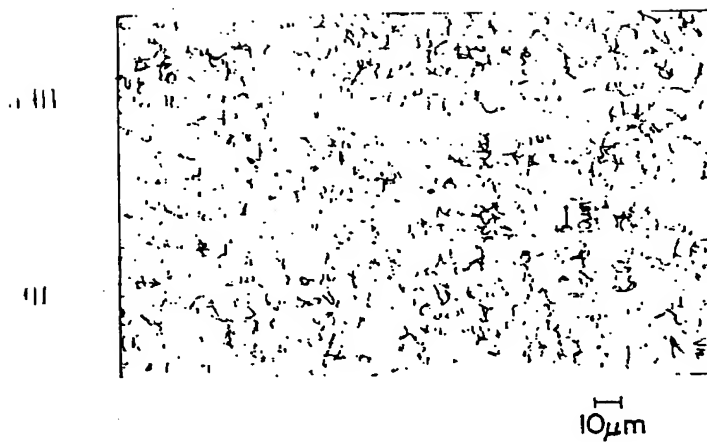


【図30】

(A)

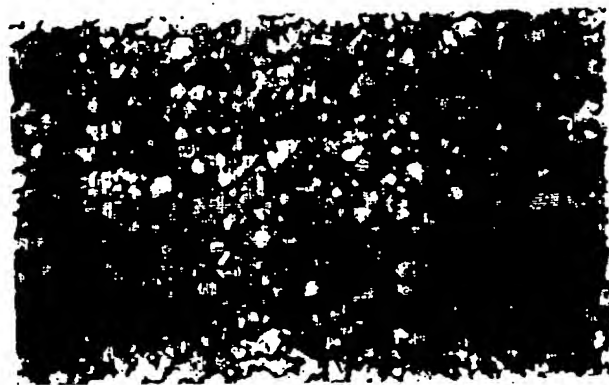


(B)

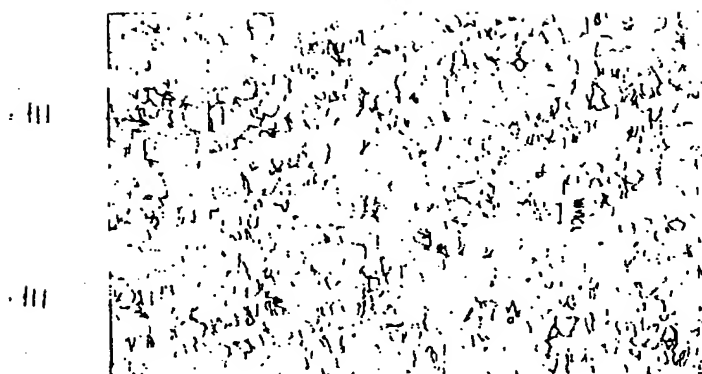


【図31】

(A)



(B)



10μm

【図33】

タイプ	製 法		
	熱 源	① 最終組織を熱間押しで得る場合	
		熱間押し	
α + γ			・冷却速度 400℃まで0.4~5K/sec
α + β + γ	・凝固速度 5 × 10 <sup>1</sup> ~10 <sup>2</sup> K/sec (10 <sup>1</sup> ~10 <sup>2</sup> K/sec)	・温度 480~650℃ (600℃以下)	・冷却速度 400℃まで0.4~10K/sec
α + γ + 1 μm β	・凝固の冷却速度 400℃以下になるまで 5 K/sec以上	・断面減少率 90%以上 (95%以上)	・冷却速度 400℃まで0.4K/sec以上
α + 強化β			・冷却速度 400℃まで5~1000K/sec

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 2 2 F 1/00

識別記号

6 0 4

6 1 2

6 3 0

6 4 0

6 8 3

6 9 2

6 9 4

F I

C 2 2 F 1/00

テマコード (参考)

6 0 4

6 1 2

6 3 0 A

6 3 0 J

6 3 0 K

6 4 0 A

6 8 3

6 9 2 A

6 9 2 B

6 9 4 B

(31)優先権主張番号 特願平9-31849  
 (32)優先日 平成9年2月17日(1997. 2. 17)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願平9-74111  
 (32)優先日 平成9年3月26日(1997. 3. 26)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願平9-167833  
 (32)優先日 平成9年5月20日(1997. 5. 20)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平9-167834  
 (32)優先日 平成9年5月20日(1997. 5. 20)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願平9-167835  
 (32)優先日 平成9年5月20日(1997. 5. 20)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願平9-167836  
 (32)優先日 平成9年5月20日(1997. 5. 20)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)



(34)

特開 2 0 0 0 - 3 5 5 7 4 6

(31)優先権主張番号 特願平9-167837

(32)優先日 平成9年5月20日(1997. 5. 20)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(72)発明者 中村 克昭

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72)発明者 濱崎 正直

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第3部門第4区分  
【発行日】平成13年11月9日(2001.11.9)

【公開番号】特開2000-355746(P2000-355746A)  
【公開日】平成12年12月26日(2000.12.26)  
【年通号数】公開特許公報12-3558  
【出願番号】特願2000-145460(P2000-145460)  
【国際特許分類第7版】

C12N 15/09 ZNA  
5/10  
7/00  
// A61K 38/43  
39/125  
39/13  
39/135  
39/145  
39/21  
39/23  
39/245  
39/29  
48/00  
A61P 1/16  
31/14  
31/16  
C22F 1/08  
B21C 23/00  
  
C22C 9/04  
// C22F 1/00 601  
604  
612  
630  
  
640  
683  
692  
694  
【F1】  
C12N 7/00

A61K 39/125  
 39/13  
 39/135  
 39/145  
 39/21  
 39/23  
 39/245  
 39/29  
 48/00  
 A61P 1/16  
 31/14  
 31/16  
 C22F 1/08 K  
 B21C 23/00 A  
 Z  
 C22C 9/04  
 C22F 1/00 601  
 604  
 612  
 630 A  
 630 J  
 630 K  
 640 A  
 683  
 692 A  
 692 B  
 694 B

## 【手続補正書】

【提出日】平成13年3月8日(2001.3.8)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 見掛け上のZn含有量が37～46wt %である黄銅素材を、  
 480～650℃の範囲内の温度で熱間押出しして黄銅  
 押出し物を作るステップを有する黄銅の製造方法。

【請求項2】 前記熱間押出しを行った後に、前記黄銅  
 押出し物を400℃以下になるまでは0.4K/sec  
 以上の速度で冷却する第1の冷却ステップを更に有する  
 請求項1記載の黄銅の製造方法。

【請求項3】 見掛け上のZn含有量が37～46wt

%であり、常温において $\alpha + \beta$ の結晶組織を有し、この  
 常温における結晶組織が、

(1)  $\beta$ 相の面積比率が20%以上であり、かつ(2)  $\alpha$ 相  
 及び前記 $\beta$ 相の平均結晶粒径が15 $\mu$ m以下である、の  
 全条件を満たすことを特徴とする黄銅。

【請求項4】 見掛け上のZn含有量が37～46wt  
 %である黄銅素材を用いて熱間押し出しを行って黄銅棒  
 材を作るステップと、

前記熱間押し出しを行う時の温度及び断面減少率を制御  
 して前記黄銅棒材の結晶粒径を微細化するステップと、  
 前記熱間押し出しを行った後に、前記黄銅棒材を400℃  
 以下になるまで冷却する冷却ステップと、を有し、  
 それにより、前記冷却ステップ後の前記黄銅棒材の平均  
 結晶粒径が15 $\mu$ m以下になるようにした、黄銅棒材の  
 製造方法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**